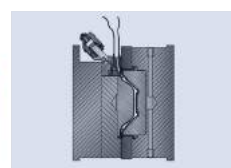
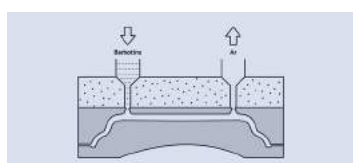
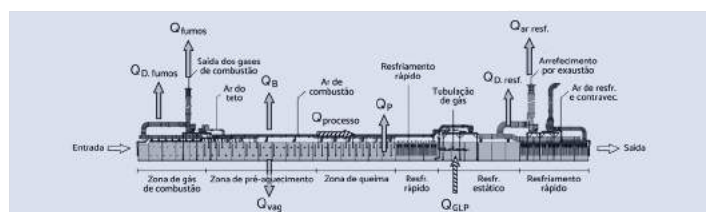


FAIANÇAS, GRÊS E PORCELANAS

Matérias-Primas, Moagem, Conformação, Secagem, Queima, Esmaltação, Decoração, Defeitos e Propriedades Gerais

Queima • Secagem • Moagem • Mistura e Homogeneização • Colagem • Defeitos • Caracterização Técnica • Reologia



Decoração • Laboratório • Formulação • Prensagem • Moldagem Plástica • Esmaltação • Matérias-Primas • Tipologias

Ricardo T. da Cruz
Jaime Pedrassani
Saulo R. Bragança

Ricardo T. da Cruz
Jaime Pedrassani
Saulo R. Bragança

FAIANÇAS, GRÊS E PORCELANAS:

Matérias-Primas, Moagem, Conformação, Secagem,
Queima, Esmaltação, Decoração, Defeitos e
Propriedades Gerais

Porto Alegre
2022

Esta obra é licenciada sob Atribuição CC BY 4.0, sendo permitida a reprodução parcial ou total desde que mencionada a fonte.



Imagens da capa

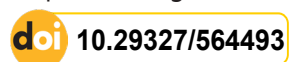
Imagens centrais: Arquivo pessoal dos autores.

Imagens a partir do canto superior em sentido horário: Verdès; Adaptado de Inostroza, 2013 (Cap. 6); Riedhammer; Projecta Engineering; Verdès; Sacmi; Sacmi; Arquivo pessoal; Sacmi.

Editoração:

Científika - Assessoria para pesquisadores

Este livro está disponível gratuitamente para download e impressão (.pdf) no seguinte site:
<https://doi.org/10.29327/564493>



DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)

C957 Cruz, Ricardo Thomé da
Faianças, grês e porcelanas : matérias-primas, moagem, conformação, secagem, queima, esmaltação, decoração, defeitos e propriedades gerais. [recurso eletrônico] / Ricardo Thomé da Cruz, Jaime Pedrassani, Saulo Roca Bragança. Porto Alegre, 2022
491 p. : il., color. ; 31.621 kb.
E-book.
ISBN 978-65-5973-121-3.
DOI 10.29327/564493
1. Materiais Cerâmicos. 2. Cerâmicas de Mesa 3. Engenharia da Materiais I. Pedrassani, Jaime. II. Bragança, Saulo Roca. IV. Título.
CDU 666.3

Catálogo na Publicação: Amanda de Abreu Gularte, CRB 10/2500

Dedicatória

Dedicamos este livro a todos os nossos familiares, amigos (as), colegas de trabalho, professores (as), orientadores (as), enfim, a todos aqueles que contribuíram afetivamente e/ou profissionalmente na construção deste trabalho e que, de alguma forma, participam ou participaram de diferentes fases de nossas vidas.

Este livro é especialmente dedicado a você leitor. Aos estudantes, que estão em processo de formação profissional; aos técnicos e profissionais da área, que sabem fazer mas têm curiosidade sobre a fundamentação teórica; aos engenheiros, sempre atarefados e com pouco tempo para uma longa pesquisa bibliográfica; aos professores e instrutores, que o livro os ajude na nobre arte de ensinar.

Agradecimentos

Reiteramos aqui nossos sinceros agradecimentos a todos amigos e colegas de trabalho por sua contribuição técnica e apoio na elaboração deste trabalho. Não poderíamos de deixar de mencionar, de modo mais formal, diversas pessoas e empresas que contribuíram de modo direto na elaboração deste livro.

Gostaríamos de agradecer aos seguintes profissionais:

Ao Prof. André Zimmer pela revisão e sugestões nos capítulos iniciais.

Ao Eng. M.Sc. Adalberto R. Viana por suas sugestões e correções.

À Sra. Susana de Azeredo Gonçalves pela revisão gramatical em boa parte do trabalho.

À Sra. Amanda de Abreu Gularte pela diagramação.

À Designer Maria Puga pela correção/elaboração das figuras em *photoshop*.

Ao Prof. Dachamir Hotza pelo empréstimo de material didático.

Ao Sr. Alessandro Gozzi pelos *insights* de impressão digital da Projecta Engineering.

Ao Sr. Edson João Máximo por seu especial apoio.

Gostaríamos de agradecer às seguintes empresas pela permissão de utilização de imagens de catálogos e websites:

Porcelana Monte Verde (envio de imagens)

Grupo Cerinnov (Cerinnov e Ceramifor)

Grupo Sacmi (Sacmi, Sama, Riedhammer),

IPS Ceramics

Mesa Ceramics (envio de imagens)

Projecta Engineering

Servitech Equipamentos Cerâmicos

Tecitec Filtração e Tratamento de Efluentes Ltda

Tramontina Delta S/A (Tramontina Porcelana)

Verdés S.A.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E TIPOLOGIA..... 18

1.1	INTRODUÇÃO.....	18
1.2	CLASSIFICAÇÃO.....	20
1.2.1	Parâmetros físico-químicos para a caracterização das cerâmicas de mesa: da absorção de água à textura do corpo cerâmico.....	20
1.2.2	Tipologia: terracota, faiança e maiólica, grês, louça-vítrea ou louça fina, louça de ossos e porcelana.	22
1.2.3	Classificação e terminologia no Brasil e nas normas EN 1900 e ASTM C242-15 de mesa: da absorção de água à textura do corpo cerâmico	24
1.2.4	Breve histórico do desenvolvimento tecnológico das louças	27
1.2.5	Proposta de classificação	29
1.2.5.1	Produtos de massas cerâmicas densas.....	29
1.2.5.1.1	Porcelanas: índice de absorção de água do corpo inferior a 0,5%	29
1.2.5.1.2	Grês: índice de absorção de água do corpo inferior a 3%.....	30
1.2.5.2	Produtos de massas cerâmicas porosas.....	31
1.2.5.2.1	Faianças. Índice de absorção de água do corpo superior a 3%	31
1.3	A INDÚSTRIA DE LOUÇAS NA ERA DA AUTOMAÇÃO INDUSTRIAL	32
1.3.1	Inovações no processo de conformação	34
1.3.2	A revolução digital.....	39
1.3.3	A indústria de louça no futuro	41
1.4	CERÂMICAS DE MESA NA LITERATURA E NA WEB.....	44
1.4.1	Livros específicos de cerâmicas brancas	44
1.4.2	Livros de processamento cerâmico e princípios básicos.....	44
1.4.3	Livros de Ciência dos Materiais	45
1.4.4	Periódicos	45
1.4.5	Na web.....	46
1.5	BIBLIOGRAFIA.....	49
1.6	BIBLIOGRAFIA NA WEB	51

CAPÍTULO 2

MATÉRIAS-PRIMAS E MOAGEM..... 53

2.1	MATÉRIAS-PRIMAS.....	53
2.1.1	Matérias-primas plásticas.....	54
2.1.1.1	Argilas.....	54
2.1.1.2	Caulins.....	59
2.1.2	Matérias-primas não plásticas	60
2.1.2.1	Feldspatos.....	60
2.1.2.2	Quartzo (sílica).....	62
2.1.2.3	Carbonatos.....	65
2.1.2.4	Talco	66
2.1.2.5	Wollastonita.....	66

2.1.2.6	Outras matérias-primas não plásticas.....	68
2.2	MOAGEM: PARÂMETROS OPERACIONAIS E CONTROLE.....	70
2.2.1	Preparação das matérias-primas.....	70
2.2.2	A moagem em relação ao tipo de matéria-prima.....	71
2.2.3	Moinhos: descrição, fundamentos e operação.....	71
2.2.3.1	Descrição do moinho de bolas.....	71
2.2.3.2	Fundamentos da operação dos moinhos.....	77
2.2.3.3	Definição dos parâmetros de moagem.....	89
2.2.3.4	Processo de carregamento do moinho.....	96
2.2.3.5	Manutenção dos moinhos e controle dos corpos moedores.....	99
2.2.3.6	Barbotina de moagem e seu controle.....	100
2.2.3.7	Peneiramento.....	101
2.2.3.8	Armazenamento.....	102
2.3	APÊNDICE.....	102
2.3.1	Exemplo prático de carregamento de um moinho de bolas.....	102
2.4	BIBLIOGRAFIA.....	105
2.5	BIBLIOGRAFIA NA WEB.....	107

CAPÍTULO 3

MASSAS CERÂMICAS 108

3.1	CONCEITO DE MASSA CERÂMICA.....	108
3.2	ESTADO DE CONSISTÊNCIA DA MASSA: GRANULADO, PLÁSTICO E BARBOTINA.....	108
3.3	FORMULAÇÕES, FORMAS DE APRESENTAÇÃO E EXEMPLOS.....	109
3.3.1	Método de Seger.....	109
3.3.1.1	Cálculo da fórmula de Seger a partir da composição química da massa.....	110
3.3.1.2	Outros estilos de expressar a formulação molecular.....	111
3.3.1.3	Determinação do percentual de cada óxido de uma massa para o cálculo da fórmula de Seger.....	112
3.3.1.4	Cálculo do percentual de cada óxido (composição química) de uma massa a partir da fórmula de Seger.....	114
3.3.1.5	Cálculo da proporção das matérias-primas a partir da fórmula de Seger.....	115
3.3.2	Método de aditividade ou modelo aditivo linear.....	116
3.3.3	Planejamento de experimentos com misturas.....	117
3.3.4	Apresentação das formulações.....	118
3.3.4.1	Diferentes modos de apresentar a formulação da massa cerâmica.....	120
3.3.4.2	Exemplos de formulação de diferentes produtos.....	121
3.4	APÊNDICE.....	123
3.4.1	Análise racional.....	123
3.5	BIBLIOGRAFIA.....	126

CAPÍTULO 4

PROCESSOS DE CONFORMAÇÃO 128

4.1	CONSIDERAÇÃO INICIAL.....	128
4.1.1	A importância da mistura e homogeneização da massa.....	130
4.1.2	Importância da maturação da massa.....	133
4.2	CONFORMAÇÃO NO ESTADO PLÁSTICO.....	133

4.2.1	Filtro-prensa.....	133
4.2.2	Extrusora (<i>pug mill</i>).....	135
4.2.3	Controles.....	137
4.2.4	Prensagem plástica.....	138
4.2.5	Roller (torneamento).....	139
4.2.6	Torno.....	142
4.3	CONFORMAÇÃO NO ESTADO DE BARBOTINA.....	142
4.3.1	Colagem com molde aberto.....	146
4.3.2	Colagem com molde fechado.....	150
4.3.3	Colagem sob alta pressão (injeção).....	151
4.3.3.1	Colagem por injeção.....	151
4.3.4	Molde de gesso.....	154
4.3.4.1	Características da massa de gesso.....	155
4.4	CONFORMAÇÃO NO ESTADO GRANULADO.....	157
4.4.1	A atomização e a qualidade do pó atomizado.....	157
4.4.2	Conformação por prensa isostática.....	164
4.5	APÊNDICE.....	166
4.5.1	Fabricação dos moldes de gesso.....	166
4.5.2	Relação gesso-água na confecção de moldes.....	169
4.5.3	Confecção de um molde aberto de dois tacelos (duas partes).....	171
4.5.4	Confecção de um molde em laboratório.....	172
4.6	BIBLIOGRAFIA.....	173

CAPÍTULO 5

SECAGEM 175

5.1	A NECESSIDADE DA SECAGEM E SEUS PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA.....	175
5.2	ETAPAS DA SECAGEM EM UMA PEÇA CERÂMICA.....	177
5.3	FENÔMENOS DE TRANSPORTE NA SECAGEM.....	180
5.3.1	Movimentação do líquido em um corpo poroso.....	181
5.3.2	Transferências de calor para a peça.....	186
5.3.2.1	Condução.....	186
5.3.2.2	Convecção.....	186
5.3.2.3	Radiação.....	187
5.3.2.4	Secagem por micro-ondas.....	187
5.4	OPERAÇÃO DO SECADOR EM FUNÇÃO DO MECANISMO DA SECAGEM.....	188
5.4.1	Período de taxa constante na secagem.....	189
5.4.2	Período de taxa decrescente da secagem.....	191
5.4.3	Operação do secador.....	192
5.4.4	Psicrometria para a caracterização do ar no secador.....	194
5.4.5	Secagem dos moldes de gesso.....	202
5.5	AS ORIGENS DAS DISTORÇÕES E OS DEFEITOS DE SECAGEM.....	202
5.6	TIPOS DE SECADORES.....	204

5.6.1	Automação no controle dos secadores	206
5.7	APÊNDICE - DEFINIÇÕES E TERMINOLOGIA UTILIZADA NA SECAGEM	207
5.8	BIBLIOGRAFIA.....	210
5.9	BIBLIOGRAFIA NA WEB	211

CAPÍTULO 6

QUEIMA 212

6.1	INTRODUÇÃO À QUEIMA.....	212
6.1.1	A importância da caracterização da peça a verde	213
6.1.2	As etapas de queima.....	213
6.1.3	A atmosfera de queima	215
6.1.4	O ciclo de queima.....	216
6.2	DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DE QUEIMA (PORCELANAS)	216
6.2.1	Primeira queima	218
6.2.2	Segunda queima	219
6.2.3	Terceira queima.....	220
6.3	ALTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DURANTE A QUEIMA	221
6.3.1	Transformações das matérias-primas na queima.....	222
6.3.1.1	Reações do caulim.....	224
6.3.1.2	Reações do quartzo.....	226
6.3.1.3	Reações do feldspato.....	228
6.3.1.4	Reações no corpo triaxial	230
6.3.1.5	Reações de matérias-primas secundárias e das principais impurezas contidas nas matérias-primas	233
6.3.1.6	Reações de queima na porcelana de ossos	234
6.3.1.7	Reações das faianças na queima	236
6.3.2	A sinterização das partículas.....	237
6.3.2.1	Sinterização líquida	238
6.4	A CURVA DE GRESIFICAÇÃO	240
6.5	TAXAS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO NO CICLO DE QUEIMA.....	241
6.6	FORNOS	243
6.6.1	Controle de temperatura	243
6.6.2	Carregamento do forno.....	244
6.6.3	Mobília de forno.....	245
6.6.4	Tipos de fornos	248
6.6.4.1	Forno Contínuo.....	249
6.6.4.2	Forno intermitente (periódico ou batelada)	254
6.6.4.3	Comparação entre forno intermitente e contínuo	255
6.6.5	Fontes de energia	257
6.6.6	Consumo energético.....	258
6.6.6.1	Rendimento térmico do forno túnel	259
6.7	QUEIMADORES	263
6.7.1	Sistema de combustão.....	265
6.8	REQUEIMA	266
6.9	ANEXO - CÁLCULO DO RENDIMENTO TÉRMICO DE FORNO CONTÍNUO.....	266
6.9.1	Método direto	266

6.9.2	Método indireto.....	270
6.10	BIBLIOGRAFIA.....	271
6.11	Bibliografia na web.....	273

CAPÍTULO 7

ESMALTAÇÃO 275

7.1	ESMALTAÇÃO: CONCEITO E FUNÇÃO	275
7.2	ASPECTOS GERAIS	276
7.2.1	O estado vítreo e sua relação com as propriedades dos esmaltes.....	276
7.2.2	Diferenciação entre esmalte e vidro e análise do composto esmalte + corpo	280
7.3	MATÉRIAS-PRIMAS	284
7.3.1	Fritas.....	285
7.3.2	Matérias-primas para formulação de esmaltes e produção de fritas.....	286
7.3.2.1	Matérias-primas para a introdução de óxidos ácidos.....	287
7.3.2.2	Matérias-primas para a introdução de óxidos básicos.....	287
7.3.2.3	Matérias-primas para a introdução de óxidos ácidos e básicos.....	289
7.3.2.4	Matérias-primas para a introdução de óxidos anfóteros.....	290
7.3.3	Aditivos e auxiliares.....	290
7.4	RELAÇÃO DA FÓRMULA DA ADITIVIDADE COM AS PROPRIEDADES TÉCNICAS.....	291
7.5	CLASSIFICAÇÃO E COMPOSIÇÕES DE ESMALTES	292
7.6	PROPRIEDADES DOS ESMALTES	293
7.6.1	Propriedades do esmalte no estado líquido (em fusão)	294
7.6.1.1	Habilidade de cristalização.....	294
7.6.1.2	Viscosidade	294
7.6.1.3	Tensão superficial	295
7.6.2	Propriedades do esmalte no estado sólido (após fusão e resfriamento).....	296
7.6.2.1	Resistência mecânica.....	296
7.6.2.2	Dureza, resistência à abrasão e resistência ao risco.....	296
7.6.2.3	Coeficiente de expansão térmica.....	297
7.6.2.4	Resistência ao ataque químico	298
7.6.2.5	Propriedades ópticas	299
7.6.2.6	Esmalte brilhoso, acetinado, mate, opaco ou transparente.....	300
7.6.3	Esmaltes coloridos.....	303
7.6.3.1	Esmaltes coloridos por cromóforos em estado iônico	304
7.6.3.2	Esmaltes coloridos por cromóforos em estado coloidal	305
7.6.3.3	Esmaltes coloridos por cromóforos no estado cristalino	305
7.7	TIPOLOGIA DOS ESMALTES	306
7.7.1	Esmaltes transparentes.....	307
7.7.2	Esmaltes opacos.....	308
7.7.3	Esmaltes acetinados e mates.....	308
7.8	APLICAÇÃO DOS ESMALTES	308
7.9	ENGOBES.....	311
7.10	BIBLIOGRAFIA.....	313
7.11	BIBLIOGRAFIA NA WEB	314

CAPÍTULO 8

DECORAÇÃO 315

8.1	DECORAÇÃO: IMPORTÂNCIA E ASPECTOS GERAIS	315
8.2	PINTURA (MANUAL E ARTÍSTICA).....	317
8.3	FILETAGEM.....	317
8.4	PULVERIZAÇÃO.....	318
8.5	DECALCOMANIA.....	318
8.5.1	Transferência térmica de decalque.....	322
8.6	SERIGRAFIA.....	323
8.6.1	Tampografia.....	324
8.7	DECORAÇÃO DIGITAL.....	325
8.7.1	Fundamentos da decoração digital.....	328
8.7.1.1	Propriedades da tinta de impressão.....	332
8.7.1.2	Parâmetros de caracterização da impressão e da tinta	334
8.8	ESTAMPAGEM (CARIMBO OU BACKSTAMPING).....	341
8.9	PREPARAÇÃO DO MEIO DE APLICAÇÃO DE DECORAÇÃO	341
8.10	CONTROLE FINAL DA DECORAÇÃO	342
8.10.1	Testes de controle na peça decorada.....	343
8.11	BIBLIOGRAFIA.....	344
8.12	BIBLIOGRAFIA NA WEB	346

CAPÍTULO 9

DEFEITOS 347

9.1	CONSIDERAÇÃO INICIAL	347
9.2	DEFEITOS DEVIDO A MATÉRIAS-PRIMAS	348
9.2.1	Carbonatos.....	348
9.2.2	Pirita.....	348
9.2.3	Pirolusita e goetita.....	349
9.2.4	Matéria orgânica e carvão.....	349
9.2.5	Mica moscovita e mica biotita	349
9.2.6	Quartzo.....	350
9.3	DEFEITOS DEVIDO À PREPARAÇÃO DA MASSA.....	350
9.3.1	Moagem.....	351
9.3.2	Atomização e silos de massa filtro prensagem e extrusão	351
9.3.3	Filtro prensagem e extrusão	351
9.4	DEFEITOS DEVIDO À CONFORMAÇÃO	351
9.4.1	Defeitos na conformação sob a forma plástica.....	351
9.4.2	Defeitos na conformação sob a forma de barbotina	353
9.4.3	Defeitos na conformação sob a forma de granulado	355
9.5	DEFEITOS DEVIDO À SECAGEM.....	355
9.5.1	Os defeitos de secagem.....	356
9.6	DEFEITOS DEVIDO À ESMALTAÇÃO.....	358
9.6.1	Defeitos relativos ao desenvolvimento do esmalte	359
9.6.2	Defeitos relativos à aplicação do esmalte.....	361
9.7	DEFEITOS DEVIDO À DECORAÇÃO.....	363

9.8	DEFEITOS DEVIDO À QUEIMA	365
9.9	DEFEITOS ASSOCIADOS AO MANUSEIO DAS PEÇAS DURANTE O PROCESSO	367
9.10	BIBLIOGRAFIA.....	368

CAPÍTULO 10

PROPRIEDADES REOLÓGICAS E COLOIDAIS DE MASSAS

ARGILOSAS 369

10.1	CONSIDERAÇÃO INICIAL.....	369
10.2	CONCEITOS BÁSICOS SOBRE AS MISTURAS.....	369
10.3	PROPRIEDADES DOS SISTEMAS COLOIDAIS.....	370
10.3.1	Origem das cargas em sistemas coloidais	371
10.3.2	Controle das cargas superficiais	373
10.4	DEFLOCULAÇÃO	374
10.4.1	A natureza coloidal das argilas e sua relação com a defloculação das barbotinas	377
10.4.2	Os íons dissolvidos e a defloculação das barbotinas	380
10.4.3	Influência da concentração de sólidos e da distribuição de tamanhos de partículas	383
10.5	DEFLOCULANTES	384
10.5.1	Defloculantes inorgânicos.....	386
10.5.2	Defloculantes orgânicos.....	387
10.5.3	Escolha do defloculante para barbotinas argilosas industriais.....	388
10.6	PROPRIEDADES REOLÓGICAS	388
10.6.1	Definições de reologia, reometria e viscosidade.....	388
10.6.2	Descrição dos tipos de escoamentos existentes	389
10.6.2.1	Fluxos independentes do tempo.....	389
10.6.2.2	Fluxos dependentes do tempo	393
10.7	O CONTROLE DA COLAGEM NO DIA A DIA DA INDÚSTRIA.....	397
10.7.1	Sequência para a preparação de uma barbotina industrial.....	397
10.7.2	Parâmetros práticos de influência na viscosidade da barbotina e na taxa de colagem	398
10.8	A PLASTICIDADE E A TRABALHABILIDADE DA MASSA.....	401
10.8.1	Definição de plasticidade	401
10.8.2	O mecanismo de deformação plástica.....	402
10.8.3	Parâmetros e variáveis que interferem na plasticidade.....	403
10.8.3.1	Matérias-primas.....	403
10.8.3.2	Teor de quartzo na massa	404
10.8.3.3	Propriedades do sistema particulado.....	405
10.8.3.4	Presença de matéria orgânica nas argilas	406
10.8.3.5	Teor de água e ar na massa.....	406
10.8.4	Métodos de medição da plasticidade.....	407
10.9	BIBLIOGRAFIA.....	411

CAPÍTULO 11

O CONTROLE DE QUALIDADE NA CERÂMICA DE MESA..... 413

11.1	CONTROLE DE QUALIDADE E DEFEITOS DE FABRICAÇÃO.....	413
11.1.1	Defeitos e sua relação com a qualidade	414

11.1.1.1	Procedência dos defeitos.....	414
11.1.1.2	Aspecto físico.....	414
11.1.1.3	Frequência dos defeitos.....	415
11.1.1.4	Gravidade	415
11.1.1.5	Área afetada	415
11.1.1.6	Etapa do processo.....	415
11.2	CONTROLE ESTATÍSTICO DO PROCESSO NA INDÚSTRIA DE LOUÇA DE MESA	416
11.2.1	Variabilidade: causas comuns e causas especiais.....	416
11.2.2	Fluxograma de processos (<i>flowchart</i>)	417
11.2.3	Folha de verificação (<i>checklist</i>)	418
11.2.4	Histograma	418
11.2.5	Diagrama de dispersão.....	419
11.2.6	Gráfico de Pareto.....	420
11.2.7	Diagrama de causa e efeito	421
11.2.8	Curva de distribuição normal.....	423
11.2.9	Capacidade do processo.....	428
11.2.10	Cartas de controle.....	429
11.2.10.1	Cartas de controle para variáveis.....	429
11.2.10.2	Cartas de Controle para Atributos.....	431
11.2.10.3	Aplicação prática da carta "p"	437
11.3	BIBLIOGRAFIA.....	438
11.4	BIBLIOGRAFIA NA WEB	438

CAPÍTULO 12

O LABORATÓRIO CERÂMICO NA INDÚSTRIA 440

12.1	INTRODUÇÃO.....	440
12.2	PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS ANÁLISES E NOS ENSAIOS TÉCNICOS	440
12.2.1	Pesagem.....	440
12.2.2	Moagem	440
12.2.3	Peneiras.....	441
12.2.4	Microscópio ótico	443
12.2.5	Picnômetro	445
12.2.6	Viscosímetro	446
12.2.7	Filtro-prensa de laboratório (Baroide).....	448
12.2.8	Plasticímetro de Pfefferkorn	448
12.2.9	Secagem e queima	449
12.2.10	Equipamento para o teste de resistência mecânica à flexão	450
12.2.11	Materiais, equipamentos e instrumentos auxiliares	451
12.3	MÉTODOS DE CONFORMAÇÃO	451
12.3.1	Colagem e preparação de barbotina	451
12.3.2	Prensagem e preparação do granulado	453
12.3.3	Extrusão e preparação da massa plástica.....	455
12.4	EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE AVANÇADA	456
12.4.1	Análise química (fluorescência de raios X – FRX)	456
12.4.2	Análise mineralógica (difração de raios X – DRX).....	457
12.4.3	Análise granulométrica	459

12.4.4	Dilatômetro.....	461
12.4.5	Análise da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	462
12.4.5.1	Preparação das amostras para análise microestrutural (ceramografia).....	462
12.5	O CONTROLE TECNOLÓGICO DOS MATERIAIS EM LABORATÓRIO E OS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE	465
12.5.1	Controle de laboratório.....	465
12.5.1.1	Parâmetros analíticos no controle das matérias-primas.....	465
12.5.1.2	Parâmetros analíticos no controle das barbotinas, dos esmaltes e da massa de produção	466
12.5.2	Procedimentos e análises.....	466
12.5.2.1	Determinação do teor de umidade (TU).....	466
12.5.2.2	Determinação da densidade aparente (Dap)	467
12.5.2.3	Determinação da viscosidade	469
12.5.2.4	Resíduo em peneira (RP)	470
12.5.2.5	Perda ao fogo (PF).....	472
12.5.2.6	Absorção de água (AA).....	472
12.5.2.7	Retração linear (RL).....	472
12.5.2.8	Resistência mecânica (RM).....	473
12.6	AMOSTRAGEM	474
12.6.1	Controle das matérias-primas.....	474
12.6.2	Amostragem de matérias-primas e demais compostos	475
12.6.2.1	Instrumentos para a amostragem.....	475
12.6.2.2	Identificação das amostras	476
12.6.2.3	Amostragem de materiais sólidos	476
12.6.2.4	Amostragem de materiais líquidos	478
12.7	BIBLIOGRAFIA.....	479
12.8	BIBLIOGRAFIA NA WEB	480

PREFÁCIO

A concepção deste livro nasceu da vontade de documentar, numa perspectiva acadêmica, toda a experiência de muitos anos de atuação em empresas do setor cerâmico e de repassar ao leitor esse conhecimento. Logo no início da pesquisa, ficou clara a dificuldade de encontrar material didático sobre o assunto. Os bons livros estavam desatualizados, e a maioria dos artigos científicos encontrados tratavam o assunto de forma mais teórica, notadamente, sem identificar qual produto da cerâmica tradicional foi analisado. Assim sendo, surpreendeu-me a falta de bibliografia especializada e, até mesmo, de normas técnicas nacionais sobre as cerâmicas de mesa.

O livro que o leitor encontra em mãos aborda, em linhas gerais, a descrição dos métodos e ensaios de caracterização, o processo de fabricação (em cada uma de suas etapas) e as principais propriedades das cerâmicas de mesa. O assunto foi dividido em 12 capítulos, começando por introdução e tipologia, matérias-primas e moagem, preparação da massa e escolha da formulação. Em seguida, são descritos os principais métodos de conformação – prensagem, colagem e extrusão/roller –, considerando os equipamentos e as metodologias empregados no preparo da massa, na formação das peças cruas e no controle dos parâmetros de processo. Após, vêm a secagem, a queima, a esmaltação e a decoração. Finaliza-se com a apresentação dos defeitos que comumente aparecem nos produtos, dos principais conceitos reológicos, do controle de qualidade aplicado ao processo e da descrição dos ensaios e equipamentos de um laboratório industrial. Em todos os capítulos, pretendeu-se aliar a prática do dia a dia na empresa com os preceitos teóricos relacionados, necessários ao aprofundamento dos conhecimentos, de maneira que o leitor possa compreender os motivos de cada ação.

Sempre que possível, os diversos aspectos do processamento foram baseados em denominadores comuns de todas as cerâmicas de mesas. Ao mesmo tempo, procurou-se apresentar as propriedades e as particularidades das faianças, do grês e das porcelanas, que representam as principais classes dessa grande família habitualmente referida como “louças”. Assim, as etapas de moagem, mistura, secagem, entre outras, são apresentadas de forma comum às classes, visto que, nesses casos, o comportamento da cerâmica pode ser generalizado. Porém, em algumas etapas da produção como, por exemplo, na definição do ciclo de queima e na aplicação dos esmaltes, os comportamentos específicos de cada tipo de cerâmica são explicados separadamente. Espera-se, desse modo, que os leitores – estudantes de graduação e pós-graduação, técnicos, engenheiros e outros profissionais – consigam compreender melhor o processo produtivo desses produtos cerâmicos, os quais acompanham a humanidade desde os primórdios da civilização.

Cerâmicas de mesa são produtos que apresentam características que vão muito além de sua funcionalidade de conter os alimentos. Para tanto, bastaria, por exemplo, um prato branco, seja ele de vidro, vitrocerâmico, de material polimérico ou a mais simples cerâmica esmaltada. As cerâmicas de mesa, quando devidamente decoradas, distinguem-se por fazerem da alimentação um evento mais festivo. Por meio da decoração, uma singela louça branca ganha vida, beleza, requinte e sofisticação – qualidades capazes de conquistar um nicho de mercado composto por consumidores que exigem qualidade técnica e estética primorosa. Essas duas propriedades nem sempre são fáceis de se conciliar numa mesma peça, mas, sem dúvida, ajudam a distinguir a classe das cerâmicas brancas dos outros produtos.

Na decoração, a aplicação de diversas cores irá compor diferentes *designs*, tais como: flores, paisagens, formas geométricas, motivos natalinos, entre outros. A precisão, a intensidade das cores e a durabilidade dos desenhos decorativos dependem de diversos parâmetros, como a qualidade do substrato (homogeneidade da superfície e alvura do corpo), a qualidade das tintas (pigmentos), as propriedades ópticas do esmalte e a interação entre

decoreção e esmalte. Quando todos esses parâmetros são otimizados, o resultado “encanta os olhos”. Não é por acaso que a faiança, o grês e a porcelana ocupam as prateleiras de vários museus em todo o mundo, podendo ser considerados objetos de arte que representam diferentes períodos de nossa história.

A cor de queima, a porosidade, a resistência mecânica e as propriedades dos esmaltes, entre outros fatores, são considerados fundamentais para avaliar uma cerâmica branca. Dentre todas as propriedades, a translucidez se destaca nas louças finas e nas porcelanas. De acordo com relatos históricos, o aparecimento da primeira cerâmica translúcida ocorreu no século IX, na China, em consequência da evolução do grês. No Ocidente, ela só foi imitada a partir do século XVIII, em Meissen, na Saxônia (Alemanha), depois de infrutíferas tentativas durante pelo menos cem anos. Hoje, a ciência nos explica que para obter a translucidez, como nos produtos chineses, é necessário ter um pequeníssimo número de partículas de diferentes índices de refração no intervalo submicrométrico próximo ao comprimento de onda da luz; algo que foi alcançado somente com a descoberta de argilas puras e o desenvolvimento de fornos mais potentes. Graças à rigorosa seleção de matérias-primas e à alta temperatura de queima, é possível se alcançar os traços distintivos da porcelana, ou seja, um produto cerâmico de intensa alvura, elevada densidade, baixa absorção de água (< 0,5%), translucidez, estrutura vítrea, textura lisa e sonoridade. Nos dias atuais, o aprimoramento de um produto, felizmente, depende cada vez menos de ensaios de “tentativa e erro”, e a escolha de determinados parâmetros, como a temperatura de queima e a distribuição de tamanho de partículas, pode ser facilitada pela compreensão dos fenômenos físico-químicos que ocorrem no processo produtivo.

O presente livro pode ser consultado como base de conhecimento para todos os produtos classificados como “cerâmicas brancas” (cerâmica de mesa, de cozinha, artística, decorativa, sanitária, revestimentos, isolantes elétricos, material de laboratório, etc.) e, possivelmente, como “cerâmicas vermelhas” (tijolos, telhas, painéis, vasos, etc.), embora os principais exemplos sejam da indústria da cerâmica de mesa. Todas as cerâmicas tradicionais têm muitos métodos e parâmetros de processo semelhantes e, por vezes, análogos. Acima de tudo, os princípios físico-químicos que governam as etapas do processamento são os mesmos como, por exemplo, a movimentação interna (em uma peça) do líquido e do vapor na secagem, as reações de queima das matérias-primas, a plasticidade da massa e a estabilidade de uma barbotina, entre outros. Podem-se acrescentar ainda as diversas metodologias e técnicas de caracterização, também descritas no livro. É claro que cada produto guarda certas peculiaridades, bem como uma série de requisitos necessários para atender às suas normas técnicas. Da mesma forma, dentro das cerâmicas de mesa, alguns critérios específicos de determinados produtos, provavelmente, podem ter ficado de fora do livro e mereciam uma melhor explicação.

Nesta obra, foram utilizados mais exemplos da produção de porcelanas do que de outros produtos. Isso decorre mais da experiência profissional dos autores do que de qualquer escolha pessoal. Por outro lado, as porcelanas duras, com suas três etapas de queima e temperaturas de processo mais elevadas, em geral, precisam de uma explicação mais pormenorizada em várias etapas do processo.

O livro foi organizado de maneira a seguir a rotina de produção de uma indústria, começando pelo recebimento das matérias-primas. Porém, em certo ponto, dentro da estrutura estabelecida, aparecem conceitos importantes que só são tratados mais detalhadamente nos capítulos subsequentes. Desse modo, são mencionados, já nos capítulos iniciais, os fenômenos de transporte na secagem e na queima, a reologia de barbotinas e massas plásticas, o uso de aditivos, entre outros. Isso é claramente uma consequência do “modo de produção” dessas cerâmicas e da própria complexidade dos temas. Sempre que possível, procurou-se referenciar determinado assunto e/ou instruir o leitor sobre onde ele está no livro. Particularmente, no Capítulo 10, procurei explicar diversos conceitos sobre as propriedades reológicas. Esse conteúdo é importante e aparece quando se trata da moagem a úmido (Capítulo 2), e, por diversas vezes, na extrusão e conformação plástica (Capítulo 4), na colagem e injeção (Capítulo 4), na aplicação de esmaltes (Capítulo 7), etc. O leitor que não estiver bem familiarizado com o assunto, ou que deseje recordar algum conceito acerca desse tópico, pode recorrer ao Capítulo 10, a fim de ter a leitura facilitada.

Este livro é fruto de muitas discussões, sugestões e revisões de todos os autores nas diversas partes que compõem a obra. No entanto, gostaria de salientar que procurei enquadrar os textos que recebi de meus coautores – voltados, por vezes, mais para a descrição da prática industrial –, dentro do absoluto rigor universitário, ou seja,

com a pesquisa da literatura, a análise crítica e discussões dessa pesquisa e as conclusões dessa análise, pautadas também pela originalidade e pela indicação das referências bibliográficas. Por exemplo, no Capítulo 2, fiz o devido aprofundamento e extensão dos temas de matérias-primas e moagem, com as indicações das fontes que consultei. O Capítulo 4 foi sem dúvida um trabalho de “seis mãos”. Os Capítulos 1, 3, 5, 7, 8 e 10 foram escritos por mim e os capítulos 6 e 12 foram em coautoria com Eng. Dr. Ricardo T. da Cruz. Os Capítulos 9 e 11 são de autoria do Geól. Jaime Pedrassani, com a coautoria do Ricardo e do Eng. M.Sc. Eduardo da Silva Fernandes no Capítulo 11. Gostaria de destacar que este livro começou com o convite para escrevê-lo do Jaime que passou para mim e o Ricardo, ainda em 2017, uma bela descrição do processo produtivo da indústria de louças. Sempre que possível, procurei manter esse texto fluido, naturalmente didático e de agradável leitura.

O Capítulo 1 inicia pela descrição das principais propriedades e dos parâmetros usualmente utilizados na caracterização das cerâmicas tradicionais. Em seguida, discute-se a tipologia das cerâmicas de mesa e apresenta-se uma sugestão de classificação de todas as cerâmicas brancas. O Capítulo 1 aborda também o que há de mais moderno nessa indústria, incluindo-se a impressão digital, a automatização e o uso de robôs. O Capítulo 2 faz uma descrição das principais matérias-primas utilizadas nas cerâmicas tradicionais, mostra os parâmetros operacionais de controle dos moinhos, as características que influenciam a eficiência da moagem e, finaliza, com exemplos práticos no cálculo do carregamento do moinho. O Capítulo 3 estabelece os fundamentos teóricos da formulação de uma massa cerâmica e apresenta os cálculos utilizados por meio da fórmula de Seger. No Capítulo 4, são discutidos os processos de conformação, de acordo com os três estados de consistência da massa: plástico, barbotina e granulado. Nele, apresenta-se também a descrição dos equipamentos e dos parâmetros de operação do filtro-prensa, da extrusora, da injetora, do atomizador e da prensa isostática, bem como a preparação e a otimização da massa para cada um dos processos. A secagem é o assunto do Capítulo 5. Nesse capítulo, são considerados os fenômenos de transporte, o mecanismo e as etapas de secagem em uma peça, os tipos de secadores e a operação do secador, incluindo-se os cálculos básicos nas cartas psicrométricas. A queima é tratada no Capítulo 6. Nesse extenso tópico, inicia-se pela importância das propriedades a verde da peça conformada, seguindo-se pelas etapas de queima (primeira, segunda e terceira queima), pelas reações físico-químicas nas matérias-primas, pela microestrutura e pela sinterização. Conclui-se com a descrição dos parâmetros operacionais do forno, com os tipos de fornos, a mobília de forno, os tipos de queimadores e a requeima. No Capítulo 7, a esmaltação é amplamente discutida. Ganha enfoque o estado vítreo e sua relação com as propriedades dos esmaltes, as matérias-primas para fritas e esmaltes, as propriedades e os atributos dos esmaltes, a tipologia – transparentes, opacos, acetinados e mates – e os métodos de aplicação. São assuntos para o Capítulo 8 os métodos de decoração, como a pintura manual, a filetagem, a pulverização, a decalcomania, a serigrafia e a decoração digital. No Capítulo 9, são apresentados a origem, os tipos e as possíveis soluções dos defeitos presentes nos produtos. O Capítulo 10 tem um enfoque mais teórico e conceitual. Nele, procura-se explicar, de forma simples e aplicada, os conceitos relativos às propriedades coloidais, à defloculação e às propriedades reológicas das barbotinas e das massas plásticas. Apresenta-se também as técnicas de caracterização e medição das principais propriedades e, por fim, um tópico sobre o controle da colagem no dia a dia da empresa. No Capítulo 11, é realizada uma breve explanação sobre os conceitos de controle de qualidade. Após, faz-se uma introdução ao controle estatístico utilizado na indústria de louças, com exemplos da aplicação de diagramas e cartas de controle. No Capítulo 12, último capítulo, todos os testes básicos e os principais equipamentos utilizados dentro de um laboratório industrial, além da descrição das análises que costumam ser enviadas para laboratórios de terceiros, são apresentados. Especial atenção é dada à correta amostragem, a qual é pré-requisito para uma análise precisa.

Prof. Dr. Saulo Roca Bragança
LACER-PPGE3M/DEMAT-UFRGS

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E TIPOLOGIA

S. R. Bragança, com a colaboração de R. T. da Cruz e J. Pedrassani

<https://doi.org/10.29327/564493.1-1>

1.1 INTRODUÇÃO

Exatamente como se deu a origem da cerâmica, tanto a dos utensílios quanto a dos objetos de decoração, é uma informação que se perdeu na história da humanidade. Todavia, imagina-se que, no processo de cozimento dos alimentos — espetados ou sobre pedras —, o fogo era contido por uma barreira de terra por vezes úmida. Como o fogo era mantido perenemente não só para o cozimento dos alimentos, mas também para aquecer o ambiente e para afugentar feras, nossos antepassados devem ter observado que torrões daquela terra úmida adquiriam uma notável consistência por ação do fogo, além de conservarem as formas plasmadas. Da observação e experimentação dos materiais e das formas e do conseqüente cozimento ao fogo a cerâmica evoluiu. A invenção do torno, na época das primeiras dinastias dos faraós no Egito, data de aproximadamente 5 000 anos. Já os primeiros fornos parecem ter surgido há 4 000 anos. Provavelmente essas invenções — o torno e o forno — foram as primeiras concepções de engenharia da humanidade.

Interessante notar que, em determinada época, os utensílios domésticos eram predominantemente de chumbo, prata, ouro, cobre e, por fim, de *pewter* (uma liga de estanho). Contudo, para o transporte, o armazenamento e a conservação de grãos, vinho, água, óleos, sal, entre outros, eram largamente empregadas peças cerâmicas das mais diversas formas, dimensões e decorações, o que, aliás, ocorre até os dias de hoje.

Diferentemente da porcelana, que teve a China como seu centro de irradiação, a cerâmica de mesa surgiu nas mais diversas latitudes do globo, embora defasada no tempo, e reflete a cultura da civilização que a produziu, as matérias-primas disponíveis e o domínio das técnicas de conformação e queima.

A palavra “cerâmica” deriva-se da expressão grega “Kéramos”, que significa “terra queimada”. Os antigos gregos a utilizavam para descrever os produtos obtidos pela queima dos materiais argilosos, o que abrangia quase todas as cerâmicas até o desenvolvimento dos refratários de sílica no século XIX. A definição mais conhecida sobre “cerâmica” é a de Kingery (1976): “A arte e a ciência de fazer e usar artigos sólidos, que têm como componente essencial e são compostos, em grande parte, por materiais inorgânicos não metálicos”.

Quando usamos o termo “cerâmicas de mesa” neste livro, estamos nos referindo a cerâmicas brancas de mesa. As louças produzidas com argilas vermelhas (principalmente artesanais), vidros e vitrocerâmicos são ocasionalmente mencionadas no texto, mas suas propriedades e seus processos produtivos não são descritos de forma adequada.

As “cerâmicas brancas” representam uma classe de artigos cerâmicos de cor de queima clara (branca, creme e acinzentada), aspecto denso, brilho vítreo, esmaltados, de caráter translúcido ou opaco, com uma formu-

lação típica composta por uma mistura de matérias-primas naturais e abundantes, como caulins, argilas, feldspatos e quartzo. Vários produtos, com as mais diversas utilizações, são assim denominados. As cerâmicas brancas pertencem ao grande grupo das cerâmicas tradicionais, que incluem as cerâmicas brancas e os conhecidos produtos à base de silicatos, como tijolos, telhas e revestimentos. Outras cerâmicas tradicionais, como vidros e refratários, podem ter como matéria-prima principal outro material, como as areias quartzosas, a bauxita, a sillimanita, etc. (Callister, 2018; Barsoum, 2019).

É notório, na indústria da louça de mesa, o uso intensivo de mão de obra em todos os processos e etapas da fabricação. Contudo, ao longo do tempo, aspectos econômicos e novas tecnologias, foram reduzindo, paulatinamente, a mão de obra operacional de tal modo que as modernas fábricas de louça de mesa passaram a empregar de forma intensiva a automação dos processos cerâmicos, com indiscutíveis ganhos de produtividade e qualidade. Assim, o *layout* industrial contempla a racionalização dos processos (equipamentos e materiais), as movimentações e as manipulações (materiais e produtos) e a estocagem (intermediária ou final) de materiais e produtos — desde a preparação de massa cerâmica até a expedição do produto acabado. O grau de sofisticação da automação e do controle permite a rastreabilidade de um lote da produção.

Se, por um lado, automatizar processos implica elevados investimentos, por outro lado, os benefícios resultantes, dada a menor intervenção humana, traduzem-se em tempos de produção reduzidos, melhoria e uniformidade do produto, eliminação de gargalos, redução de desperdícios, otimização do espaço fabril e flexibilidade de produção para atender aos requisitos do mercado. Em suma, a automação tem forte impacto na redução dos custos operacionais e no aumento da produtividade.

Esta obra abrange desde processos manuais, que predominaram no passado e ainda existem em boa parte da produção cerâmica, até processos mais modernos, que naturalmente foram se impondo como resposta às demandas de caráter diverso (uniformidade do produto, diminuição dos custos da mão de obra, redução do tempo de produção, aumento da produtividade, etc.). O processo de fabricação da cerâmica de mesa está em plena evolução, chegando, em alguns casos, à automatização completa em uma ou mais das suas etapas de produção. Em uma planta moderna, o operador praticamente não “toca” no produto.

Independentemente do caminho percorrido, seja na produção automatizada, seja a produção manual-mecanizada, os resultados alcançados são produtos de alta qualidade que vão muito além de seu caráter utilitário. A beleza, o requinte e a perfeição de uma louça acompanham a humanidade há séculos, tornando ainda mais agradáveis os momentos de convívio à mesa.

Vamos abordar, no presente capítulo, os parâmetros de classificação das cerâmicas de mesa, a sua tipologia e os principais avanços tecnológicos que impactam a produção industrial. Todas as etapas do processo produtivo da cerâmica de mesa, desde a seleção e preparação de matérias-primas até a queima final, serão discutidas em detalhes nos próximos capítulos.

O leitor conta com infinitas informações na “nuvem” e na *internet*, as quais estão disponíveis, literalmente, na palma da mão. Diante disso, procuramos apontar as melhores fontes que encontramos na *web*. No final deste capítulo, alguns *websites* de fabricantes e filmes do *YouTube* são indicados na bibliografia. É inegável a força didática que um filme tem para explicar o funcionamento de um equipamento, uma etapa da produção ou, até mesmo, toda uma linha de produção. Recomenda-se que o leitor, antes ou durante a leitura, assista aos filmes e visite os *websites* citados.

Devido à amplitude do assunto e à complexidade de alguns tópicos, é impossível dar conta de todas as informações, explicações e cálculos em um único livro, nem se pode ter essa ilusão. Como não foi possível passar todos os conteúdos que gostaríamos, esperamos ter conseguido pelo menos mostrar os caminhos do aprendizado. Assim, deixamos todas as fontes bibliográficas indicadas no texto, especialmente nesse primeiro capítulo, para que o leitor possa aprofundar seus conhecimentos (ver também o Item 1.4 – Cerâmicas de mesa na literatura e na *web*).

1.2 CLASSIFICAÇÃO

1.2.1 Parâmetros físico-químicos para a caracterização das cerâmicas de mesa: da absorção de água à textura do corpo cerâmico

A queima dos materiais cerâmicos ocorre num intervalo de temperaturas compreendido entre a entrada e a saída do forno. Esse intervalo é denominado “curva de queima”. Juntamente com a granulometria e a composição química e mineralógica das matérias-primas selecionadas para compor a massa cerâmica, a curva de queima determinará as reações físico-químicas que ocorrem no material, as quais, por sua vez, determinam as propriedades finais.

Todos os produtos cerâmicos têm uma curva de queima própria projetada e testada experimentalmente em laboratório, conforme à formulação da massa cerâmica e às características desejadas para o produto final. Inicialmente, a queima de um artigo é avaliada pela conhecida “curva de gresificação”, a qual representa a absorção de água e a retração linear das peças testadas em função da temperatura de queima (ver Item 6.4 no Capítulo 6). A curva de queima consiste em três etapas bem distintas: pré-aquecimento, patamares de queima e resfriamento. Os tempos, as taxas de aquecimento e as temperaturas de cada etapa são específicos de todo produto cerâmico e dependem das propriedades físico-químicas da massa cerâmica. O controle da curva de queima é feito por meio de sensores térmicos, como os termopares – adequadamente dispostos no forno –, e pode ser auxiliado, como em muitas empresas do setor, pelos anéis Buller ou pelos cones pirométricos para um controle mais efetivo das temperaturas (ver Capítulo 6). A queima dos produtos cerâmicos ocorre em atmosfera oxidante. Contudo, pode haver uma etapa em atmosfera redutora, como no caso da porcelana dura. O “quanto” uma peça é queimada depende dos parâmetros técnicos desejados de cada produto.

De modo geral, há um conjunto de parâmetros avaliados por ensaios previstos nas normas técnicas os quais fundamentam a caracterização dos produtos cerâmicos de mesa. Dentre eles, pode-se destacar:

- Absorção de água;
- Resistência mecânica;
- Translucidez;
- Propriedades do esmalte;
- Cor do corpo cerâmico;
- Textura do corpo cerâmico.

Absorção de água

A absorção de água está diretamente relacionada com a porosidade aberta do corpo cerâmico, em que os poros se interconectam formando capilares que chegam à superfície. Na porosidade fechada, por sua vez, os poros não se interconectam e ficam isolados da superfície. A absorção de água é expressa por um percentual (índice de absorção de água) que começa em 0% e cresce para mais de 10%. Assim, quanto mais próximo de zero for o índice, menos poroso e mais denso é o corpo cerâmico, tornando-se praticamente impermeável.

Resistência mecânica

A resistência à flexão (ou compressão) é importante para a maioria das peças cerâmicas, mas a resistência ao lascamento e ao impacto são mais importantes para as cerâmicas de mesa. A resistência do esmalte ao risco é um fator fundamental a todas as cerâmicas esmaltadas. A resistência ao risco depende da composição química, da ligação do esmalte ao corpo e da temperatura de maturação do esmalte. Uma maior quantidade de sílica nos esmaltes de alta temperatura de queima propicia uma maior resistência mecânica ao esmalte.

Translucidez

A translucidez está relacionada com a quantidade de luz incidente que passa através da espessura da peça cerâmica. Essa relação estabelece um índice que varia em função da temperatura de queima, isto é, quanto mais alta a temperatura, menor a porosidade e maior o índice de translucidez. A propósito desse parâmetro, são famosas as porcelanas chinesas e japonesas conhecidas como “casca de ovo”. A translucidez é um parâmetro importante na definição das louças finas, como a porcelana, e está vinculada à porosidade, à espessura do item e à quantidade e ao tipo de quartzo presentes na massa cerâmica.

Propriedades do esmalte

As propriedades estéticas, como a intensidade e o brilho da cor, e as propriedades técnicas, como a resistência mecânica e a resistência ao risco, definem o que se chama de qualidade do esmalte. Os esmaltes opacos escondem as “imperfeições” do corpo cerâmico, e os esmaltes transparentes valorizam a qualidade do corpo.

Cor do corpo cerâmico

A cor do corpo cerâmico resulta, em grande parte, da pureza das matérias-primas empregadas. Normalmente, os óxidos de ferro e titânio são as impurezas mais presentes nas matérias-primas (caulim, argilas, quartzo). Quando em percentual superior a 0,5%, tendem a pigmentar (formar pintas) as peças cerâmicas, sobretudo as de porcelana. Por isso, as barbotinas e os esmaltes destinados às louças devem passar por separadores magnéticos a fim de retirar os óxidos de ferro e outros contaminantes ferromagnéticos. Além disso, na queima dos produtos de porcelana, há uma etapa em atmosfera redutora, algo exclusivo do processo desses produtos para que os eventuais óxidos de ferro e de titânio presentes no corpo cerâmico ou no esmalte sofram uma redução, formando com a sílica minerais claros. A cor do corpo cerâmico é branca nas louças finas e nas porcelanas, varia do branco ao cinza nas faianças e no grês, e varia do vermelho ao marrom nas maiólicas.

Textura do corpo cerâmico

A textura do corpo cerâmico está ligada diretamente à natureza das matérias-primas e à temperatura de queima. É notável, por exemplo, a diferença entre uma porcelana e um grês natural ou uma terracota. A porcelana, em decorrência do caulim, quartzo e feldspato e da elevada temperatura de queima, tem uma textura vítrea, diferentemente do grês natural, que apresenta uma textura mais grosseira, com um aspecto de pedra. Não é sem razão que os ingleses o denominam de *natural stoneware*. Já o grês fino apresenta uma textura lisa e vítrea, parecida com a da porcelana.

Uma avaliação criteriosa das cerâmicas de mesa necessita de um número considerável de ensaios técnicos. O corpo deve ser analisado quanto à absorção de água, à translucidez, à cor, à resistência mecânica, ao coeficiente de dilatação térmica, à resistência ao choque térmico, etc. A análise da peça esmaltada deve contemplar ainda outros parâmetros, como dureza, resistência à máquina de lavar e compatibilidade com micro-ondas, índice de solubilização/lixiviação de elementos químicos, resistência ao impacto, enfim, todos os requisitos para uma utilização segura. Assim, a aplicação de parâmetros físico-químicos bem definidos serve para homologar e classificar tecnicamente os produtos. É claro que essa é a função de uma norma nacional. Portanto, os itens supracitados – que fazem uma descrição dos principais atributos – servem tão somente como uma orientação inicial sobre as principais qualidades técnicas e estéticas dos produtos.

1.2.2 Tipologia: terracota, faiança e maiólica, grês, louça-vítrea ou louça fina, louça de ossos e porcelana.

Cabe destacar que, no mercado internacional, sobretudo no europeu, em função dos parâmetros anteriormente descritos, a louça de mesa e cozinha e produtos afins adquiriram uma classificação mundialmente adotada, a saber:

- Terracota;
- Faiança e maiólica;
- Grês;
- Porcelana de ossos;
- Louça vítrea ou louça fina;
- Porcelana dura e macia.

Ainda que, ao utilizar esses nomes, não seja possível enquadrar todas as peculiaridades e as variações técnicas e estéticas dos diversos produtos utilizados como cerâmicas de mesa, faremos uma breve descrição desses produtos, ressaltando as suas principais características, uma vez que representam as principais classes dessas cerâmicas. No Brasil, todavia, nas grandes lojas, as louças são vendidas basicamente como "cerâmica" ou "porcelana", podendo variar bastante a qualidade dos produtos sob essa denominação.

Terracota

"Terracota" são todos aqueles produtos cerâmicos (tijolos, telhas, lajotas, vasos, painéis, objetos de arte, etc.) com cores que vão do vermelho ao marrom, não esmaltados e queimados entre 850°C e 980°C. Em decorrência dessas temperaturas, o índice de absorção de água supera os 10%. A massa cerâmica é formada de argilas íliticas de elevada plasticidade. Dependendo do produto cerâmico e do uso a que for destinado, a textura varia desde grosseira (tijolos) até fina (peças artísticas e de uso doméstico). O exemplo mais conhecido de produto em terracota é o famoso "Exército de terracota", uma monumental coleção de esculturas em tamanho natural representando os exércitos do primeiro imperador da China, Qin Shi Huang. As esculturas representando soldados, carruagens e cavalos, descobertas em 1974, datam de 210-209 a.C. O termo "terracota", nos dias de hoje, é cada vez menos utilizado, predominando o nome "cerâmica vermelha" para todos os produtos feitos com as argilas dessa cor. Em razão da alta porosidade aberta, somente os produtos esmaltados podem ser utilizados como louças. A panela de barro, que é produzida manualmente, deve ter, de preferência, baixa porosidade (algumas são revestidas por taninos), mas, de qualquer forma, o aquecimento a "esteriliza" durante o preparo das refeições.

Faiança e maiólica

O termo "maiólica" designa o conjunto de utensílios cerâmicos produzidos com argilas fundentes, tendo cores naturais avermelhadas, esmaltados com esmalte opaco e tendo índice de absorção de água de 10 a 15% do corpo. As maiólicas são consideradas um refinamento das cerâmicas comuns e, historicamente, foram os primeiros artefatos ricamente decorados. Com o tempo, desenvolveu-se um corpo de coloração mais clara, que se tornou uma característica atribuída às faianças, as quais atualmente utilizam diversas matérias-primas e uma decoração diferenciada – as faianças finas, por definição, são cerâmicas brancas. De acordo com a composição da massa cerâmica, a queima dos produtos cerâmicos de maiólica/faiança pode ocorrer de uma só vez — monoqueima (em ~1150°C) —, ou duas vezes — biqueima. Nesse caso, a primeira queima, para produzir o biscoito, ocorre em maiores temperaturas (até ~1150°C), e a segunda queima, após a esmaltação do biscoito, ocorre em temperaturas mais baixas (menores que ~1020°C). Independentemente do tipo de queima, esses produtos



FIGURA 1.1 Pratos de grês (decoração colorida) e de louça fina (branca).

têm o corpo com alta porosidade. A maiólica é produzida principalmente de modo artesanal ou por empresas de pequeno porte que privilegiam a decoração artística. As faianças, por outro lado, são produzidas por pequenas e grandes empresas do setor cerâmico.

Grês

É um produto cerâmico denso, opaco, com índice de absorção de água até 3,0%, corpo cerâmico com textura variando da vítrea à terrosa e cor variando do branco ao cinza. De modo geral, a massa cerâmica é composta de uma argila plástica, caulim, quartzo e feldspato (ou feldspatoides, rochas fundentes, etc.). A temperatura de queima, sempre superior à da faiança, é em $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ em função da variação dos componentes da massa cerâmica, os quais lhe imprimem maior ou menor fundência. Algumas indústrias adotam o processo de monoqueima, e outras, o de biqueima. Tanto um quanto o outro apresentam vantagens e desvantagens. Um prato de grês apresenta um aspecto mais robusto, é um pouco mais pesado e tem a espessura da peça superior à das louças finas, as quais guardam um aspecto mais delicado (Figura 1.1). O grês é muito utilizado como louça do dia a dia, mas, quando é finamente decorado, pode impressionar, até mesmo em jantares mais formais.

Louça vítrea ou louça fina

Uma louça fina tem um índice de absorção de água $< 0,5\%$, apresenta baixa translucidez (para peças com espessura até 3 mm) ou opacidade, e a cor do corpo cerâmico varia do branco ao branco acinzentado. A massa cerâmica é constituída de uma ou mais argilas plásticas (*ball clays*), caulim, quartzo, sienito nefelínico ou feldspato. A queima é realizada em atmosfera oxidante e pode ocorrer de várias formas. Comumente, após secagem, a peça é queimada a 1230°C – 1280°C e, depois, esmaltada/decorada e novamente queimada a 1000°C – 1120°C . Os processos de fabricação das louças finas são os mesmos empregados na obtenção das outras louças, tais como o torneamento (*roller head*), a colagem, a prensagem e a injeção.

O termo "louça vítrea", em seu sentido genérico, abrange todas as louças finas, como a porcelana dura, a louça de ossos e o grês fino. No passado, como um nome específico, representava o grês branco (*white stoneware*), a porcelana macia (*soft porcelain*) e uma faiança densa (*dense earthenware*), de acordo com Gales (1987). Esse mesmo autor define louça vítrea como "um grês fino e branco com alguma translucidez". Na verdade, a denominação "louça vítrea" (*vitreous china*) é pouco explicativa, já que toda a louça é vitrificada. Observa-se que o nome "louça vítrea" praticamente não é mais utilizado provavelmente há mais de uma década, embora possa ser encontrado na Norma EN 1900 ainda em vigor (ver Item 1.2.3). Assim, preferencialmente, utiliza-se "louça fina", que é a melhor tradução para o termo anglo-saxão *china*, a fim de não confundir "louça fina" com o termo genérico "louças".

Louça de ossos

Esse produto cerâmico, também conhecido como porcelana inglesa, foi desenvolvido em 1789 na Inglaterra por Josiah Spode, e sua formulação básica compreende caulim, feldspato potássico e cinzas de ossos. Ele apresenta peças de parede fina, elevada translucidez, baixíssimo índice de absorção de água, alvura acentuada, elevado módulo de ruptura e alta resistência ao impacto. As temperaturas de



FIGURA 1.2 Porcelana de ossos da empresa Lenox

queima variam de 1220°C a 1260°C, sendo que as peças queimadas e vitrificadas são esmaltadas e novamente queimadas entre 1050°C e 1120°C. A fabricação da louça de ossos exige severo controle da pureza das matérias-primas, da moagem e do peneiramento da barbotina, da conformação das peças e de sua secagem e queima. Os ossos calcinados propiciam um diferencial nas propriedades, destacando-se a maior alvura de todas as cerâmicas de mesa, com uma cor de aparência suave e cálida em produto de elevada translucidez, o que é facilmente perceptível colocando a peça contra a luz. No entanto, não há uma norma internacional que regule a quantidade de cinza de ossos na formulação – pode-se chamar de louça de ossos até mesmo empregando-se 5% desse material –, mas acredita-se que a louça de qualidade é produzida com teores superiores a 30% de cinza de ossos (Noritake, 2021). A louça de ossos apresenta alta refletância, de maneira que seu apelo estético pode ser considerado superior ao das porcelanas (Rado, 1988). Como é um produto de qualidade elevada, muitos especialistas preferem o termo “porcelana de ossos”. A Figura 1.2 ilustra a qualidade diferenciada dos produtos e seu alto custo (por exemplo, US\$ 200 para a configuração de cinco peças; US\$ 54 para a xícara de chá; e US\$ 300 para uma travessa oval).

Porcelana

Os traços distintivos da porcelana (Figura 1.3) caracterizam-na como um produto cerâmico de intensa alvura, elevada densidade, baixa absorção de água (< 0,5%), translucidez, estrutura vítrea, textura lisa, paredes finas, sonoridade e aspecto delicado. A porcelana é classificada em “porcelana dura”, quando é queimada a temperaturas entre 1380°C e 1460°C, e em “porcelana macia”, quando é queimada a temperaturas abaixo de 1280°C. A formulação básica de ambos os tipos é semelhante. Entretanto, no caso da “porcelana macia”, além do caulim, são empregadas argilas, como componentes plásticos, e fundentes mais enérgicos. A queima em maiores temperaturas provê características únicas à porcelana dura, como maior resistência mecânica do esmalte de todas as louças, de modo que sua formulação, com alguma adaptação, também é utilizada para a produção das porcelanas elétrica, de laboratório e de hotel. A Figura 1.3 mostra uma porcelana de custo elevado finamente decorada com filete de platina.



FIGURA 1.3 Porcelana tradicional.

1.2.3 Classificação e terminologia no Brasil e nas normas EN 1900 e ASTM C242-15 de mesa: da absorção de água à textura do corpo cerâmico

O Brasil não dispõe de uma norma relativa à denominação dos produtos cerâmicos que acondicionam alimentos. A classificação usual, no país, utiliza somente o índice de absorção de água do corpo, com intervalos bastante amplos e sem, no entanto, considerar parâmetros fundamentais, como a cor de queima e a translucidez. Assim, as cerâmicas brancas são basicamente classificadas como:

- Porcelanas: produtos que apresentam absorção de água <0,5%. Inclui a porcelana de uso doméstico/hotelaria (pratos, xícaras, sopeiras, canecas e artigos de forno) e a porcelana técnica (peças de laboratório, isoladores elétricos, entre outros);
- Grês: produtos que apresentam absorção de água de 0,5% a 3%, queimados em ~1250°C e que utilizam matérias-primas menos puras. Seus produtos são as cerâmicas de mesa, as cerâmicas artística e decorativa e ainda a cerâmica sanitária e os revestimentos;
- Faianças: produtos que apresentam índice de absorção de água superior a 3%. As matérias-primas utilizadas são semelhantes às do grês, mas podem ser utilizados fundentes calcíticos. Suas peças são as cerâmicas de mesa e as cerâmicas artística e decorativa.

O termo “cerâmicas brancas” refere-se a uma classe de artigos cerâmicos de cor de queima clara (corpo de coloração branca a acinzentada), aspecto denso, brilho vítreo, esmaltados, de caráter translúcido ou opaco, com formulação típica consistindo principalmente de matérias-primas naturais. As cerâmicas brancas fazem parte do grupo das “cerâmicas tradicionais”, as quais incluem as cerâmicas brancas e os produtos à base de silicatos (que têm como principal matéria-prima a argila), como louças, porcelanas, tijolos, revestimentos e materiais refratários silicoaluminosos (Callister, 2018; Barsoum, 2019). Os vidros comuns também são cerâmicas tradicionais, mas sua principal matéria-prima é a sílica. Motta *et al.* (2001) explicam que a “expressão cerâmica branca é proveniente do fato de que, no passado, devido à transparência dos esmaltes, procurava-se produzir corpos brancos e isentos de manchas. Posteriormente, com o advento dos esmaltes opacos, essa exigência deixou de existir”. Nesse contexto, diversos produtos revestidos com esmalte colorido e opaco são difíceis de serem diferenciados entre si. Os referidos autores acrescentam ainda que “a classificação usual das cerâmicas brancas se dá pela porosidade aberta do corpo não esmaltado, normalmente aferida pela capacidade de absorção de água (...) apesar da profusão de termos e expressões para designar os seus produtos”.

Os índices de absorção de água na norma europeia EN1900 (1998) são os mesmos utilizados no Brasil na classificação usual de porcelana, grês e faiança. Essa norma europeia, possivelmente, foi utilizada como base para a classificação brasileira, já que a norma americana tem uma nomenclatura que difere bastante dessas duas. Em resumo, a EN1900 define os produtos cerâmicos de mesa em:

A) Louças finas; Porcelanas (*China, Porcelain*): material de cor branca, com textura vítrea, translúcido e homogêneo, com índice de absorção de água até 0,5%.

B) Cerâmica de mesa; Louça vítrea (*Vitrified tableware; Vitreous china*): material de cor branca ou levemente cinza, com textura vítrea, levemente translúcido ou opaco, estrutura homogênea e índice de absorção de água inferior a 0,5%.

C) Grês (*Stoneware*): material cerâmico esmaltado, parcialmente vitrificado, impermeável, em geral naturalmente colorido, duro e opaco e com índice de absorção de água inferior a 3,0%.

D) Faiança (*Earthenware*): material cerâmico esmaltado de baixa vitrificação, cor variando do branco ao creme (ou colorido artificialmente), opaco, com uma textura porosa e fina e com índice de absorção de água acima de 3,0%.

E) Louça comum (*Common pottery*): material cerâmico esmaltado, mais ou menos vitrificado, opaco, em geral naturalmente colorido, com uma textura granulada e mais ou menos porosa (alguns poros e grãos > 0,15 mm), feito com uma mistura de argilas e tendo índice de absorção de água superior a 3,0%.

Na norma americana ASTM C242-15, “*whitewares*” (cerâmicas brancas) faz referência a uma gama de produtos que não são necessariamente brancos (a cor é a do corpo, antes da esmaltação). Esse termo assemelha-se a “cerâmicas brancas” em português. A referida norma americana define os seguintes nomes:

Whitewares

“(...) uma cerâmica queimada consistindo de um corpo cerâmico esmaltado ou não esmaltado que é comumente branco e de textura fina, designando os produtos classificados em revestimentos (*tile*), louças finas (*china*), porcelanas (*porcelain*), cerâmicas semivítreas (*semivitreous ware*) e faianças (*earthenware*)”.

Tableware

“Todos os utensílios e artigos decorativos usados na mesa para serviço de refeição”.

Dinnerware

“Cerâmica branca feita em um determinado padrão e numa linha completa de artigos que abrangem um serviço de jantar”.

As principais informações descritas nas normas EN 1900 e ASTM C242-15 são apresentadas na Tabela 1.1. Note que, na ASTM, "porcelana" (*porcelain*) e "louça fina" (*china*) são classes de produtos distintos, pois seus processos de fabricação são diferentes – por exemplo, o processo da porcelana é por monoqueima. De maneira especial, "porcelana" é uma cerâmica técnica. Isso contraria nomes consagrados na história, no mercado e, até mesmo, na memória e no entendimento do público.

A ASTM C242-15 cita como exemplos de *porcelain*, a porcelana de alumina, química, de cordierita, de forsterita, de esteatita, de titânia e de zircônia, não incluindo as porcelanas de mesa, artística, etc. Portanto, a melhor tradução para o significado de "porcelain" é "porcelana técnica". Como exemplos de china tem-se na ASTM: "cerâmica de mesa, sanitária e artística quando forem vítreas". Para evitar a confusão com o significado genérico de louça, deve-se referir à china como "louça fina", "louça sanitária" ou "louça artística". *Bone china* traduz-se como "louça de ossos" ou "porcelana de ossos".

TABELA 1.1 Comparação das principais características das cerâmicas brancas apresentadas na norma americana (ASTM) e na norma europeia (a EN1900 aborda somente a cerâmica de mesa). Absorção de água (a.a.).

Produto	a.a. (%)	ASTM C242-15 Características	a.a. (%)	EN1900 Características
Porcelana (<i>porcelain</i>)	< 0,5	Produtos técnicos, processo típico de porcelanas técnicas (monoqueima)	< 0,5	Translúcida, ressonante, vítrea
Louça Fina (<i>china</i>)	< 0,5	Cerâmicas não técnicas, processo típico de louças (biqueima)	< 0,5	Não se distingue da porcelana
Louça vítrea (<i>vitreous china</i>)	-	-	< 0,5	Corpo vítreo, ligeiramente translúcido
Grês (<i>stoneware</i>)	< 0,5 Até 3 0,5-10 3-7	Cerâmica vítrea Revestimentos e porcelana elétrica de baixa voltagem Cerâmica semi-vítrea Revestimentos (pisos e azulejos) Obs.: todos produtos de argilas não refratárias	0,5 a < 3	Parcialmente vitrificado, impermeável, naturalmente colorido, duro e opaco
Faiança (<i>earthenware</i>)	> 10	Cerâmica branca não vitrificada. Maiólica*: faiança decorada, esmalte opaco Artigos de <i>faience</i> ** : faiança decorada, esmalte transparente	> 3	Baixa vitrificação, cor branca ao creme (ou colorido artificialmente), opaco, com uma textura porosa e fina
Cerâmica comum (<i>pottery; common pottery</i>)		Cerâmicas argilosas Todos os produtos que contém argilas, excetuando-se produtos técnicos, estruturais e refratários	> 3	Louças comuns. Mais ou menos vitrificada, opaca, em geral naturalmente colorida, com uma textura granulada e mais ou menos porosa, feita com uma mistura de argilas

*Maiólica: antigamente era uma faiança esmaltada com brilho opaco e decorações coloridas sobre o esmalte.

***Faience*: antigamente era uma faiança decorada com um esmalte opaco.

No contexto deste livro, utilizamos “cerâmica de mesa” para referir a todas as cerâmicas brancas utilizadas na mesa sem, portanto, os produtos confeccionados com outros materiais, como metais (esmaltados), plásticos (materiais poliméricos), vidros, vitrocerâmicos e, é claro, sem os talheres.

1.2.4 Breve histórico do desenvolvimento tecnológico das louças

As argilas mais abundantes na natureza são as vermelhas. Por isso, os primeiros artigos de cerâmica foram concebidos e produzidos há milênios com essas matérias-primas. Os álcalis, presentes nas argilas em grandes quantidades, promoviam a sinterização, e o óxido férrico propiciava um produto tipicamente queimado em tons avermelhados. Sabe-se que os artigos confeccionados com argilas muito plásticas podem quebrar durante a secagem ou a queima devido à excessiva retração. Para resolver esse problema, os primeiros oleiros aprenderam, empiricamente, a adicionar materiais não plásticos, sendo os mais comuns a sílica e o calcário. Pelo mesmo motivo, alguns povos indígenas ainda hoje usam palha na fabricação de tijolos (Rado, 1988).

Os primeiros produtos argilosos eram, portanto, de “terra cozida” e, por isso, são chamados de terracota (do latim *terra cocta*) (Delahunty, 2008). Sob o nome de terracota, no seu contexto histórico, encontram-se os produtos cerâmicos mais antigos, como vasos, potes, pratos e objetos de arte (posteriormente tijolos, ladrilhos, telhas, etc.) sem esmaltes e com cores que variam do vermelho ao marrom. Hoje em dia, eles são queimados entre cerca de 850°C a 950°C, mas a temperatura pode ter chegado a 500°C, como em artefatos descobertos por arqueólogos. Os historiadores e arqueólogos geralmente utilizam o termo “faianças” como “argila queimada em temperaturas baixas a moderadas, com as primeiras peças sendo produzidas há 24.000 anos” (Richerson, 2006).

Alguns estudiosos consideram todas as cerâmicas produzidas até 300 a.C. na categoria de “faiança”. Consequentemente, terracota, *faience* e maiólica seriam subdivisões dessa cerâmica porosa (Litzow, 1982). No entanto, o termo atual que mais se aproxima desses produtos de corpo poroso e colorido é a terracota.

As primeiras peças esmaltadas datam de 5000 a.C. (Norton, 1987). Com o uso cuidadoso dos esmaltes para recobrir as peças argilosas, foram obtidas as primeiras cerâmicas vermelhas esmaltadas, que foram muito valorizadas, inicialmente como joalheria e, posteriormente, pela sua utilidade. Em particular, quando a tecnologia evoluiu para esmaltes opacos e brancos, as maiólicas foram produzidas (Rado, 1988). Selecionando-se argilas de queima branca e misturando-as com fundentes e areia (sílica) foram obtidos artigos de queima branca, como as faianças. Esses produtos revelaram-se um excelente substrato para as diversas formas de decoração e pintura e conquistaram uma beleza notável na Europa no século XVI; produtos semelhantes foram desenvolvidos na China pelo menos 1 000 anos antes. As pinturas eram aplicadas (ou simplesmente espalhadas) sobre o corpo seco ou queimado e eram, geralmente, de origem mineral, em pó ou mesmo em suspensão de óxidos metálicos (hematita, goetita e óxido de manganês) ou silicatos (argilas vermelhas, caulim). Essa técnica produziu excelentes trabalhos em vários locais em todos os continentes (Bouquillon, 2007).

As cerâmicas produzidas com argilas de baixa temperatura de queima, com cores naturais avermelhadas do corpo e peças esmaltadas com esmalte opaco são denominadas “maiólicas”. As maiólicas podem ser consideradas um refinamento das cerâmicas comuns, e o seu corpo pode ser produzido com areia quartzosa e fundentes, além de argila (Rado, 1988). Algumas evidências indicam que os opacificantes, como as partículas insolúveis de dióxido de estanho na sílica fundida do esmalte, eram usados na Pérsia no século IX, mas essa técnica é originária da China (Pampuch, 2014).

A origem do nome maiólica é ainda discutida na literatura – pode ter vindo de Málaga, centro de cerâmica mouro-espanhol, ou da ilha de Maiorca, centro comercial controlado pelos italianos (Ravaglioli, 1981). Objetos como pratos, potes, tigelas de sopa e manteigueiras, com adornos em alto e baixo relevo, geralmente pintados à mão e cobertos com esmalte opaco de estanho, tiveram seu auge no século XVI e foram amplamente utilizados no norte da Itália, na cidade de Faenza. Nessa cidade, a ocorrência de argilas calcárias, semelhantes às de Maiorca, deu origem a um notável florescimento da produção cerâmica local com características comparáveis às de Maiorca. A

popularização dos produtos cerâmicos resultante da exportação para toda a Europa, a partir de Faenza, agregou-lhes o nome "faiança", empregado até os dias de hoje. *Faïence* era o termo utilizado na língua inglesa para denominar a maiólica (*majolica*), a qual, atualmente, é denominada *common faïence* para distingui-la de *earthenware* (faiança) (Rado, 1988). *Faïence* é o nome francês para faiança, e representa todas as cerâmicas porosas, brancas ou coloridas, que levam um esmalte (Rado, 1988). O termo *majolique* é usado para cerâmica de esmalte estanífero da Renascença (Ravaglioli, 1981). A etimologia da palavra "faiança" também é discutida na literatura, mas o mais provável é que esse termo tenha se derivado do nome da referida cidade italiana (Munier, 1957). A produção de faiança em outros locais da Europa alterou a composição da formulação cerâmica, a queima e a decoração, dando origem a outros produtos com outras designações, em geral relacionadas ao local de produção (faiança de Nevers, de Bordeaux, de Wedgwood, entre outros). Destaca-se a "cerâmica Delft" (Holanda), com fundo branco e decoração azul, produzida até hoje pela Royal Delft (Royaldelft, 2021). A *earthenware* era produzida industrialmente na Inglaterra quase desde sua origem. A maiólica é produzida ainda hoje nos estúdios de cerâmica e é associada ao estilo artístico (Rado, 1988).

As maiólicas foram produzidas de diferentes formas ao longo do tempo, apresentando características distintas (Ravaglioli, 1981):

- Maiólica com esmalte transparente incolor.
- Maiólica com esmalte transparente colorido.
- Maiólica produzida com engobe (opaco).
- Maiólica com esmalte estanífero (opaco).
- Maiólica com esmalte não estanífero (opaco).

A maiólica mais importante desse grupo é a maiólica com esmalte estanífero, a qual é produzida com uma argila ferruginosa e calcária. A argila de Faenza, tipicamente de coloração esverdeada ou amarelada, apresentava uma ótima plasticidade, podendo ser conformada por prensagem plástica ou por torneamento, e tinha de 20 a 30% de calcário e de 3 a 4% de óxido de ferro. Após a primeira queima (950 a 1000°C), o biscoito tinha a coloração do rosa escuro ao marrom tabaco ou ao vermelho caramelo e uma porosidade aberta de 15 a 18%. O esmalte utilizado nos tempos antigos era do tipo alcalino-chumbo, feito a partir da mistura de uma frita de sílica com cloreto de sódio e de um calcinado dos óxidos de estanho e chumbo, consolidados em uma segunda queima a 900-950°C. Mais tarde, devido ao elevado custo desses esmaltes, eles foram substituídos por esmalte de sílica, boratos e alcalinoterrosos (Ravaglioli, 1981).

A seleção de argilas de menor temperatura de queima, e a sua mistura com outras matérias-primas com essa característica, alcançou uma redução considerável na porosidade dos produtos. Tanto a fundência das matérias-primas quanto a redução da porosidade são fatores muito importantes para a produção do grês. Porém, foi o aprimoramento dos fornos, os quais passaram a atingir temperaturas de queima mais elevadas, que permitiu a fabricação de peças impermeáveis de alta resistência mecânica, principalmente no leste da Ásia, onde os primeiros objetos de alta densidade foram encontrados por volta de 200 a.C. a 200 d.C. (Litzow, 1982). O baixo índice de absorção de água, a resistência mecânica muito superior à da faiança e a fratura vítrea são características do grês. A sua temperatura de queima sempre variou amplamente, dependendo dos componentes da formulação, que lhe conferem maior ou menor fusão. As características do grês estavam mais intimamente ligadas ao local onde as peças eram produzidas, e não tanto à técnica utilizada, como no caso da faiança (Rado, 1988). No passado, a esmaltação com a aplicação de sais diretamente na câmara de queima, que produzia uma fina camada superficial de aluminossilicato de sódio ferroso (Litzow, 1982), era amplamente utilizada. No entanto, por razões ambientais e pela maior degradação dos refratários do forno, essa técnica caiu em desuso. Na época atual, uma das características estéticas do grês pode ser o apelo "rústico". No caso dos revestimentos, esse estilo dominou o mercado nas décadas de 1970-1980 e, atualmente, alguns tipos de porcelanato imitam esse estilo.

O ápice do desenvolvimento das cerâmicas brancas foi a criação da porcelana, cuja produção, no Ocidente,

só foi possível com a descoberta de argilas puras (caulim) e com o aprimoramento de fornos para altas temperaturas de queima, no século XVIII, em Meissen, Saxônia (Alemanha). Vale destacar que os primeiros produtos de porcelana surgiram na China há mais de 1 000 mil anos, atingindo um alto grau de alvura e translucidez no século VII. Seu surgimento nesse país é atribuído a uma evolução gradual do grês ao longo dos séculos (Norton, 1987). Kingery (1996) aponta que, para obter a translucidez, como a dos desejados produtos chineses, deve-se ter um número muito pequeno de partículas de diferentes índices de refração na faixa submicrométrica próxima ao comprimento de onda da luz. Isso só é possível com argilas brancas puras; no entanto, essas eram muito refratárias para seu uso nos fornos europeus da época. Assim, inúmeras e infrutíferas tentativas foram feitas ao longo do século XVII, de acordo com Kingery (1996). O termo "porcelana" origina-se da palavra italiana *porcellana* (um tipo de concha branca), usada por Marco Polo para definir os artefatos que viu na China (Enciclopédia Britânica, 2021). A porcelana de ossos, também conhecida como porcelana inglesa, foi desenvolvida em 1789 na Inglaterra – sua formulação básica envolve o uso de caulim, feldspato e cinza de ossos bovinos. As características distintivas das porcelanas as caracterizam como um produto cerâmico de alta densidade, baixa absorção de água (< 0,5%), translucidez, estrutura vítrea, textura lisa e ressonante, devido à queima em alta temperatura.

Os produtos cerâmicos, como a cerâmica de mesa comum e a cerâmica artística, evoluíram ao longo dos séculos, de alguma forma, até o desenvolvimento das porcelanas. Do mesmo modo, os revestimentos foram sendo melhorados, até o aparecimento do porcelanato. Podem ser citados diversos produtos que foram criados com características únicas e que ganharam destaque no mercado, mas que têm forte ligação com o período, com características técnicas específicas e com o local onde apareceram. Como exemplos temos a porcelana de fritas, o grês jaspe e as faianças de Coimbra e de Vianna do Castelo (Portugal), de Rouen (França), entre outros.

1.2.5 Proposta de classificação

Uma explicação pormenorizada da pesquisa utilizada para formular essa sugestão de classificação está disponível no *website* da Revista Cerâmica no artigo "Uma revisão sobre a terminologia e classificação das cerâmicas brancas" (Bragança, Zimmer e Pedrassani, 2019). A presente proposta – que apresenta uma nova pesquisa dos termos do artigo mencionado – tem a função de ser uma revisão da classificação de cerâmicas brancas e produtos relacionados.

1.2.5.1 Produtos de massas cerâmicas densas

1.2.5.1.1 Porcelanas: índice de absorção de água do corpo inferior a 0,5%

A porcelana é um material de cor branca, corpo impermeável, alta resistência mecânica, textura vítrea, homogêneo, com absorção de água inferior a 0,5%, mas virtualmente nula. Os produtos desse grupo variam da cerâmica de mesa aos isoladores elétricos.

a) Porcelana tradicional (*traditional porcelain*):

Alta translucidez, elevada alvura, ressonante, textura fina e peças de aspecto delicado devido à fina espessura de parede. Seus produtos são a porcelana artística, decorativa ou de mesa. Distingue-se entre "porcelana dura" (*hard porcelain, true porcelain*) e "porcelana macia" pela maior temperatura de queima da primeira, a qual apresenta uma tonalidade levemente azul (em razão da queima em atmosfera redutora), e pela maior resistência do esmalte. No entanto, a tonalidade azul pode ser razoavelmente imitada por óxidos corantes em outros produtos. A porcelana de ossos (*bone porcelain, bone china*) apresenta alvura intensa e translucidez, sendo produzida com cerca de 50% de ossos calcinados.

b) Louça fina (*china; fine tableware*):

Apresenta corpo semelhante e com características próximas às das porcelanas tradicionais, porém de cor branca ou ligeiramente cinza, sendo levemente translúcida (para peças de parede fina) ou opaca, mas com textura vítrea e estrutura homogênea. Seus produtos são a cerâmica artística, decorativa e de mesa.

b1) Louça sanitária (*china sanitary ware*):

Também referida como cerâmica sanitária, deve ter absorção de água menor que 0,5% (ABNT NBR 15097-1:2017), mas é produzida com paredes espessas (e aspecto robusto), e o corpo pode ter coloração acinzentada. Seus produtos são bacias sanitárias, mictórios, lavatórios, tanques, colunas de pia, etc.

c) Porcelana técnica (*technical porcelain*):

Produtos cuja aplicação técnica é primordial e a função decorativa pode ser secundária. Incluem a porcelana de laboratório (porcelana química), a porcelana refratária (artigos de forno e fogão), a porcelana elétrica (isoladores elétricos em geral, mas principalmente os de alta tensão), a porcelana de hotel e a porcelana dentária (função decorativa igualmente essencial).

Considerações complementares.

Os produtos técnicos são quase todos opacos (apresentando, por vezes, menor alvura), diferindo, portanto, nesse aspecto, da porcelana tradicional, e também por apresentarem maior espessura de parede e/ou por terem alumina em sua composição. Por esses motivos, poderiam ser enquadrados como “louças” — louça de hotel, louça de laboratório, etc. No entanto, é o termo “porcelana” que, em geral, é associado/consagrado com esses artigos. A porcelana elétrica de alta tensão tem alumina em sua composição, o que aumenta consideravelmente a sua resistência mecânica. A porcelana dentária tem alto teor de feldspato e elevada translucidez. A porcelana refratária tem cordierita ou minerais de lítio, apresentando elevada resistência ao choque térmico. O termo “louça sanitária” é mais utilizado do que “grês sanitário”, mas a coloração do corpo pode ser tipicamente a de um grês.

A porcelana dura poderia ser chamada de porcelana europeia, por sua tradição histórica, mas comercialmente utiliza-se somente “porcelana”. O termo “porcelana macia” serve para designar um produto com a queima da peça esmaltada (de 1200 a 1250°C) em temperatura inferior à da porcelana dura (~1400°C), mas não tem representação comercial. A “louça fina” esmaltada é normalmente queimada em temperaturas bem inferiores às da porcelana macia. Visualmente, esses três produtos são difíceis de diferenciar quando são fabricados com matérias-primas puras e ricamente decorados.

1.2.5.1.2 Grês: índice de absorção de água do corpo inferior a 3%

O grês (*stoneware*) é um material que, na maioria das vezes, tem corpo que vai de tom branco-acinzentado a cinza, avermelhado ou marrom, apresenta esmalte opaco, tem paredes muito mais espessas que a louça fina, tem estrutura homogênea e vítrea e índice de absorção de água inferior a 3,0%.

a) Grês natural (*natural stoneware*):

Feito de argilas com teores variados de óxido de ferro e de óxidos fundentes. Tem como produtos a cerâmica artística, de mesa e os revestimentos, os quais muitas vezes valorizam o estilo rústico. Apresenta cores, em geral, escuras, textura grosseira e esmalte opaco.

b) Grês fino (*fine stoneware*):

Feito de uma mistura de argilas de baixo teor de ferro e matérias-primas não plásticas. Apresenta corpo de cores claras, textura fina e esmalte opaco, com ou sem brilho. Os seus produtos são a cerâmica artística, de mesa, os utensílios de cozinha e os revestimentos. Em alguns casos, podem ter índices de absorção de água menores que 0,5%.

b1) Grês porcelanato (*porcelain stoneware, porcelain tile*):

Revestimento produzido por processo de prensagem, com requisitos técnicos especificados pela norma ABNT 15463/2013. Destacam-se a sua alta resistência mecânica e a sua resistência à abrasão. É feito a partir de matérias-primas beneficiadas. Originalmente era um produto não esmaltado e polido, mas atualmente encontram-se versões esmaltadas, as quais, obrigatoriamente, devem ter corpo com absorção de água < 0,5% para atenderem a essa denominação. Normalmente, utilizam-se os seguintes nomes: "porcelanato técnico" (placa não esmaltada com absorção de água < 0,1%); "porcelanato técnico polido" (quando é mecanicamente polido para aumentar o brilho superficial) e "porcelanato natural" (sem polimento); "porcelanato esmaltado" (corpo com índice de absorção < 0,5%); e "porcelanato retificado" (porcelanato técnico ou natural que sofre pequeno ajuste nas suas dimensões).

b2) Grês técnico (*technical stoneware*): o grês técnico pode ter absorção de água menor que 0,5%, mas não tem a alvura nem a resistência mecânica (incluindo a resistência dos esmaltes) comparáveis com a das porcelanas técnicas. Seus produtos são as cerâmicas de laboratório, de cozinha e os isoladores de baixa tensão.

Considerações complementares.

Os autores deste texto preferiram não enquadrar o grês porcelanato como uma porcelana, pois, embora alguns produtos possam ter uma alvura similar à da porcelana, eles não apresentam a translucidez nem a delicadeza de uma porcelana. A tipologia do grês inclui também produtos que podem ter aspecto rústico, ter *design* imitando uma rocha ornamental, serem esmaltados ou não, etc. No entanto, ressalta-se aqui que não seria errado considerar alguns produtos de grês porcelanato como uma "porcelana" devido ao seu baixo índice de absorção de água (o porcelanato técnico tem absorção < 0,1%) e à sua composição nobre. De qualquer forma, como o nome indica, é um produto que se situa entre o grês e a porcelana.

1.2.5.2 Produtos de massas cerâmicas porosas

1.2.5.2.1 Faianças. Índice de absorção de água do corpo superior a 3%

São produtos que podem ter absorção de água bem superior a 3%, são opacos e de fratura não vítrea. Por vezes, busca-se um menor custo para serem competitivos.

a) Faiança natural ou faiança argilosa (*natural earthenwares, clay earthenware*):

Feita de argila com teor de ferro não muito elevado, mas ricas em outros óxidos fundentes. Corpo avermelhado e poroso, não esmaltado. Seus produtos são as cerâmicas decorativas e artísticas.

b) Cerâmica comum, louça comum (*common pottery*):

Material com corpo avermelhado, poroso, com estrutura heterogênea e esmalte opaco. Seus produtos incluem a cerâmica de mesa e os revestimentos. Aplica-se também às cerâmicas decorativa e artística, podendo incluir, nesses casos, artefatos parcialmente esmaltados ou não esmaltados.

c) Maiólica (*majolica*):

Cerâmica de mesa e artística decoradas com um esmalte opaco. Podem utilizar uma decoração colorida sobre o esmalte, com cores vivas e um craquelê suave, conferindo um estilo de maiólica antiga. Sua composição pode utilizar um fundente e a sílica, além das argilas vermelhas, e a cor de queima do corpo varia de um tom rosa ao marrom. É tipicamente produzida em estúdios de cerâmica e empresas de pequeno porte.

c1) Cerâmica faience ou faiança comum (*faience ware, common faience*):

Cerâmica de mesa e artística decoradas com um esmalte transparente. Corpo de coloração clara, mas dependendo do tipo de argila, pode ter uma cor avermelhada. O esmalte transparente deixa aparente alguns defeitos do corpo, os quais determinam um design variado e rústico nas peças. É tipicamente produzida em estúdios de cerâmica.

d) Faiança calcária (*lime earthenware, calcareous earthenware*):

Constituída de argilas de queima clara com a adição de rochas calcárias (calcário calcítico ou dolomítico), com ou sem a adição de areia quartzosa. Os seus produtos são porosos e leves e do mesmo tipo que as demais faianças.

e) Faiança fina (*fine earthenware*), faiança feldspática (*feldspathic earthenware, english-type earthenware*):

Feita de argilas beneficiadas, quartzo e fundente feldspático (corpo triaxial) e queimada em temperaturas superiores (1100-1150°C) às das demais faianças. Tem cor do corpo variando do branco ao bege, estrutura heterogênea e esmalte opaco. Seus produtos são a cerâmica artística, de mesa, os utensílios de cozinha e os revestimentos. É mais porosa, de menor resistência, mas mais leves que o grês.

Considerações complementares. O uso de argilas vermelhas pode levar a variações significativas na cor de queima dos produtos, devido à variação do teor de óxido de ferro da argila empregada, à presença de minerais não argilosos (feldspatos, calcita, dolomita, talco e quartzo) e à temperatura (e atmosfera) de queima. Por exemplo, uma maiólica comumente tem corpo marrom e esmalte branco opaco, mas pode apresentar cor de queima muito variada. Como cerâmica comum, podem-se incluir as terracotas (cerâmicas vermelhas não esmaltadas), as quais podem abranger desde artigos de construção até painéis de barro e vasos de flores.

1.3 A INDÚSTRIA DE LOUÇAS NA ERA DA AUTOMAÇÃO INDUSTRIAL

Nas últimas décadas, indústrias de diferentes campos, em todo o mundo, passaram por uma grande transformação. Especialmente em alguns casos, por exemplo na fabricação de diversos produtos nos setores de confecção têxtil e de alimentação, a indústria alcançou a automação completa da linha de produção. Assim, o equipamento passou a ser mecanizado, e independentemente do contato humano, o controle do equipamento e da instrumentação é computadorizado, sendo os robôs quem executam a carga e descarga e diferentes operações da unidade. Diversas indústrias, como a Sacmi, a Siti, a Dorst, a Lippert, a Cerinnov e a Kerajet, entre outras, vêm desenvolvendo soluções para automação dos processos da louça de mesa. Essa verdadeira revolução no processo de produção começou com o advento do Controlador Lógico Programável (CLP; em inglês, *Programmable Logic Controller* – PLC) ao final dos anos 1960, o qual foi originalmente desenvolvido para a indústria automobilística a fim de atender às rápidas mudanças na linha de produção, dificultadas pelos painéis eletromagnéticos e seus relés, contadores, temporizadores, etc. (Zancan, 2021).

O CLP é definido pela ABNT como “um equipamento eletrônico digital com hardware e software compatíveis com aplicações industriais”. Mais precisamente, segundo a National Electrical Manufacturers Association (NEMA), o CLP utiliza “uma memória programável para armazenar internamente instruções e para implementar funções específicas, tais como lógica, sequenciamento, temporização, contagem e aritmética, controlando atra-

vés de módulos de entradas e saídas (*input/output*), vários tipos de máquinas ou processos” (Wikipedia, 2021). A Figura 1.4 mostra, em detalhe, a escolha de um módulo de operação em um painel de controle.

Na linha de produção, a sofisticação dos equipamentos chega a tal ponto que o sistema detecta o tipo de produto, de modo a realizar de forma rápida e correta as operações de carregamento e de transporte de peças, o que aumenta a eficiência do processo e simplifica o trabalho do operador (Figura 1.5).

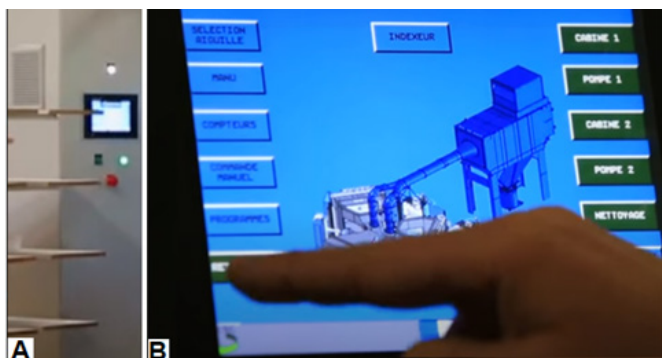


FIGURA 1.4 Cabines de esmaltação. Painel de controle (A) e Monitor do painel (B).

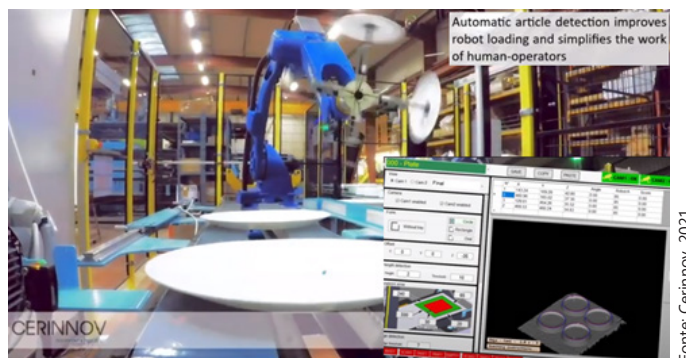


FIGURA 1.5 Operação de carregamento com sistema de identificação do tipo de artigo. No detalhe, a programação do painel de controle.

Nos últimos anos, observou-se uma intensa transformação na indústria mundial, com a revolução da chamada indústria 4.0, a qual utiliza um conjunto de tecnologias avançadas, incluindo a inteligência artificial, a robótica, o uso de internet em todas as coisas e a computação em nuvem (os centros de dados ou *datacenters*). Esses parâmetros estão mudando a forma de produção. E essa modernização do processo produtivo está presente também na cerâmica tradicional, como divulga a empresa Costa Verde em seu *website* (Costa Verde, 2021).

É possível encontrar diversos setores da fabricação de louças em que o trabalho automatizado e a robotização foram introduzidos com sucesso há alguns anos. Por exemplo, a Figura 1.6 mostra o acabamento de uma louça (esponjamento) sendo realizado por robô, e a Figura 1.7 mostra a automatização da aplicação do esmalte por aspersão (*spray*).



FIGURA 1.6 Esponjamento de um prato por robô.



FIGURA 1.7 Esmaltação automatizada.

A indústria de cerâmica de mesa, até o momento, não atingiu a plena automação, mas estima-se que cerca de 85% da produção pode ser automatizada. Nessa condição, o operador deixa de manipular o produto e atua principalmente na supervisão, na operação de computadores e de sistemas digitais, na inspeção e no controle de qualidade. É inequívoco que, no Brasil, assim como no mundo inteiro, há empresas que têm setores automatizados e setores em que o trabalho manual predomina. É comum uma fábrica utilizar equipamentos bem modernos, mas empregar um grande número de funcionários em outros setores.

O Brasil tem cerca de 200 empresas no setor de louças, sendo 42 empresas cadastradas no banco de dados da Associação Brasileira de Cerâmica (ABCERAM, 2021), as quais produzem artigos de excelente qualidade. Porém, vale destacar que, em Moreno-PE, começa a funcionar a nova fábrica de porcelana da Tramontina (em 2021), a qual utiliza tecnologia de ponta, ou seja, utiliza equipamentos e fornos de última geração e tem grande parte da produção automatizada.

É interessante notar que, muitas vezes, o setor de produção das cerâmicas tradicionais é considerado como o de uma empresa simples ou de baixa tecnologia – talvez em razão de sua longa existência. No entanto, nele encontra-se o que há de mais moderno e avançado em termos de produção industrial, de modo que a manufatura é, na verdade, a de uma indústria extremamente eficiente e econômica. Essas qualidades são uma consequência direta da alta competição existente entre os fabricantes. Por um lado, é algo que não chega a surpreender, já que as vendas de cerâmicas brancas correspondem a 10% do comércio de todo o setor cerâmico no mundo (Carter, 2013). O mercado global das cerâmicas de mesas é estimado em US\$ 40,8 bilhões (US\$ 11 bilhões nos EUA, em 2020), com uma projeção de chegar a US\$ 55 bilhões em 2027 (reserchandmarkets, 2021).

1.3.1 Inovações no processo de conformação

Em uma fábrica moderna e de grande porte, a capacidade de produção, em quantidade de produto por hora (por operador), pode chegar a patamares surpreendentes, quase inimagináveis, quando comparada com a de uma fábrica de alguns anos atrás.

Esta seção foi escrita com o objetivo de explicar os equipamentos de última geração utilizados nas fábricas de cerâmica – o uso das imagens foi gentilmente autorizado pela Sacmi. O Capítulo 4 explicará detalhadamente tanto o processo manual-mecanizado, que predomina em diversas indústrias do setor, quanto o processo mais moderno, o qual utiliza os equipamentos destacados aqui.

As louças são produzidas basicamente por três meios de conformação: prensagem isostática, extrusão seguida de torneamento (*roller*) e colagem (colagem convencional em molde de gesso, colagem em molde polimérico sob alta pressão ou injeção a alta pressão). A preparação da massa se dá, portanto, em três estados de consistência: massa granulada, massa plástica e massa em suspensão (barbotina). O processo de preparação da massa, considerando a moagem e a homogeneização, é predominantemente a úmido.

A prensagem apresenta uma série de vantagens em relação aos outros modos de conformação, como uma boa uniformidade nos atributos técnicos das peças produzidas, menores tempos de conformação e de secagem, precisão dimensional, maior aproveitamento da massa (menor desperdício/reciclo), baixo consumo de energia, entre outras. A grande desvantagem é a necessidade de empregar o atomizador para preparação da massa granulada. Porém, em face de seus benefícios, a prensagem é o processo que domina a moderna produção de louças. Em 1979, o pesquisador alemão K. H. Schüller prognosticou acertadamente que “a conformação de louças pelo processo de prensagem deve se tornar o processo mais atrativo no futuro” (Schüller, 1979). Seguramente, as cerâmicas de mesa foram beneficiadas pelo grande desenvolvimento tecnológico da indústria de porcelanatos. Atualmente, são produzidas prensas isostáticas para todos os produtos de cerâmicas de mesa de formatos regulares.

Em razão da grande produtividade (e outras vantagens já mencionadas anteriormente), a fabricação de

louças planas (pratos, pires, etc.) passou a ser predominantemente realizada por prensa isostática. Esse equipamento pode atingir uma produção de até 500 peças por hora dependendo do tipo de peça, de acordo com a Sacmi (2021), líder mundial na tecnologia de prensagem isostática. Além de pratos de diversos formatos, podem ser conformadas tigelas, saladeiras, canecas, entre outros, com a substituição dos moldes em uma operação de troca relativamente rápida (Figuras 1.8 e 1.9).

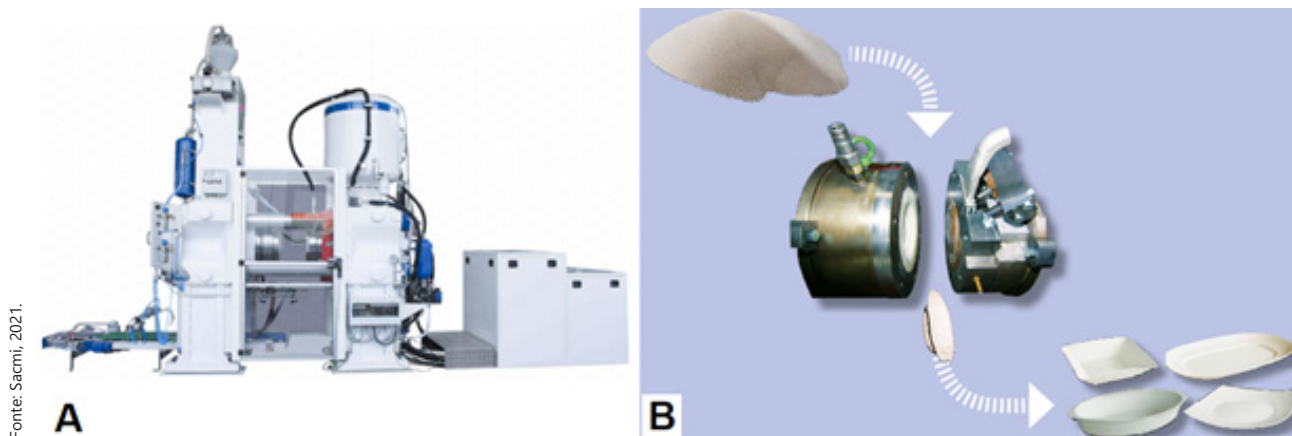


FIGURA 1.8 A) Prensa isostática. B) Material atomizado, cabeçote de prensa isostática e louças de diferentes formatos.

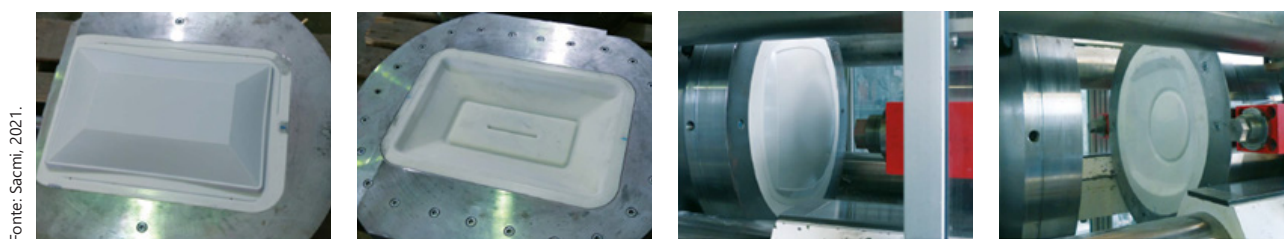


FIGURA 1.9 Diversos moldes para a prensagem isostática.

A Tabela 1.2 apresenta alguns dados de duas prensas da Sacmi (2021) para a produção isostática em máquina de cabeçote único e máquina de dois cabeçotes. Esses equipamentos servem para confeccionar louças planas ou fundas de diversos formatos, como louças arredondadas ou retangulares, e louças com relevo e/ou com borda ondulada. Na máquina de dois cabeçotes, esses operam independentemente, de modo que é possível fazer a troca de molde em um cabeçote, enquanto o outro continua em operação. É uma máquina de *design* compacto especialmente projetada para alta capacidade de produção, principalmente para peças pequenas.

TABELA 1.2 Principais dados da prensa isostática da Sacmi (2021)*.

Dados da Prensa	Cabeçote único (modelo PHO700)	Duplo cabeçote de prensagem
Saída de louça plana redonda até (peças/hora)	450	1100/600**
Altura da peça (mm)	150	70
Diâmetro da peça crua (mm)	110 – 450	100 – 125
Carga da prensa no fechamento (kN)	7000	2000 (x2)

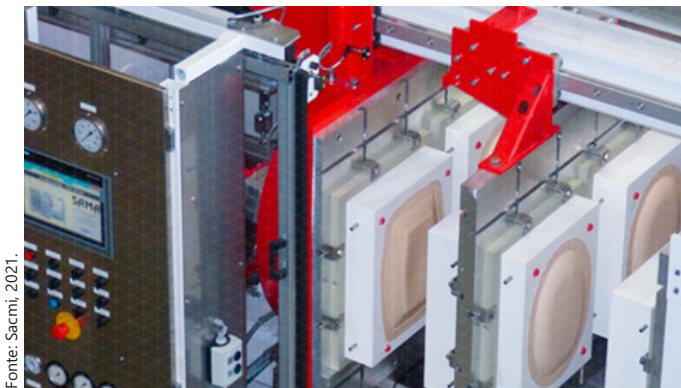
*A capacidade de produção depende da geometria e do formato da peça.

**Vasilhas com parede alta, como saladeiras.

A conformação de produtos de maior tamanho e de formatos complexos (peças ocas, como bule de chá, sopeiras, etc.) tradicionalmente exigia a conformação por colagem convencional. No entanto, até mesmo para esses produtos começam a ser realizadas pesquisas e o desenvolvimento de equipamentos para a conformação por outras técnicas. Paulatinamente, a colagem convencional passa a ser substituída pela prensagem isostática e pela colagem sob pressão (denominada também “injeção”). A injeção apresenta diversas vantagens sobre a colagem convencional:

- Menor tempo de conformação;
- Melhor superfície das peças;
- Exatidão das dimensões e precisão nos contornos e relevos;
- Constância no peso dos artigos, melhor manuseio e menor risco de deformação;
- Facilidade de limpeza e menor tempo de retirada de rebarbas, redução de uso de esponjas, etc.;
- Menor tempo de secagem;
- Facilidade de automatização;
- Menor dependência da habilidade do operador;
- Sem necessidade da constante produção de moldes de gesso.

A Figura 1.10 mostra uma máquina injetora que tem grande versatilidade de produção, sendo adequada para louças planas, ovais, retangulares, formas irregulares, artigos planos e fundos e artigos grandes e pequenos. A injetora opera com quatro pares de moldes e com uma capacidade de 30 ciclos por hora. As peças apresentam as dimensões de 6200x1600x2050 mm³ de comprimento, largura e profundidade, respectivamente.



Fonte: Sacmi, 2021.

FIGURA 1.10 Máquina injetora para diversos artigos.



Fonte: Sacmi, 2021.

FIGURA 1.11 Máquina injetora para peças ocas com molde de garrafas cerâmicas.

Para a produção de artigos maciços ou ocios, como xícaras, canecas, garrafas, bules de chá, entre outros, existe uma injetora especialmente desenvolvida para esse fim, a qual utiliza moldes de 3 ou 4 partes. Dentre as inovações, pode-se destacar a máquina (sob demanda) para bules de chá com filtro. O número de peças produzidas é de aproximadamente 48 peças/hora, com diâmetro máximo de 159 mm e altura máxima de 440 mm, para a peça a verde. A Figura 1.11 ilustra o equipamento da Sacmi para injeção de garrafas cerâmicas.

O processo de conformação no estado plástico foi o mais empregado no passado. Atualmente, ele é ainda muito utilizado, produzindo artigos de alta qualidade. Alguns produtos como canecas, xícaras, pratos e tigelas são produzidos de modo automatizado no *roller* (*jiggering*, peças planas; *jolleying*, peças ocas). A Figura 1.12A mostra o sistema automatizado de transporte do molde de gesso, e a Figura 1.12B, um molde sob o cabeçote. A capacidade do equipamento chega a 450 peças/hora para xícaras e a 550 peças/hora para pratos (Sacmi, 2021). No entanto, para alcançar a plasticidade adequada para a conformação, a massa plástica exige uma quantidade

de água relativamente grande — cerca de 24% (porcelana) e 28% (faiança) (Herrmann, 1988) —, o que requer um tempo longo de secagem. Outras desvantagens são a falta de argilas plásticas de qualidade no mercado, as dificuldades no ajuste da massa, a necessidade do filtro-prensa, o maior gasto na secagem (inclusive dos moldes) e a maior retração de secagem dos produtos, entre outras. Esses fatores tendem a diminuir a escolha da rota plástica para produção em larga escala em relação aos outros meios de conformação.

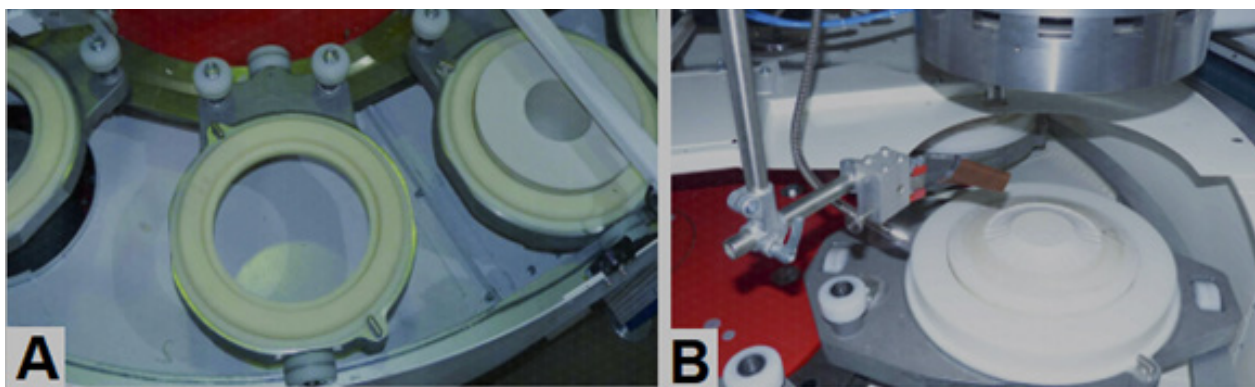


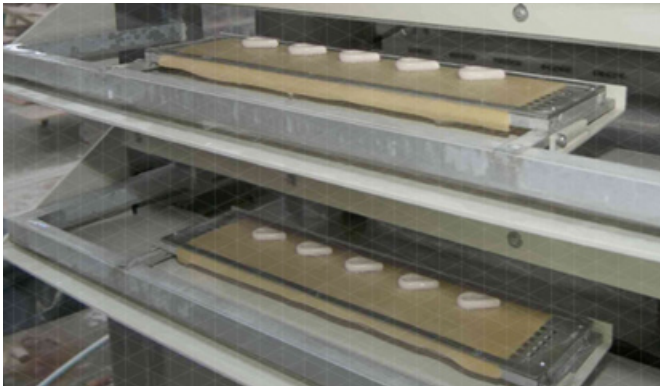
FIGURA 1.12 Esteira de transporte (A) e cabeçote de conformação (B) em um roller.

Assim, face ao exposto acima, na instalação de novas plantas industriais, alguns fabricantes optam pela escolha da conformação unicamente por prensagem isostática e por injeção, de modo a limitar os tipos de peças produzidas, deixando a produção completa da linha de artigos de mesa, por meio desses dois processos de conformação, quem sabe, a um futuro próximo. Por outro lado, a mudança de hábitos dos consumidores, nos últimos anos — por exemplo, o aquecimento em micro-ondas, o uso de panelas na mesa e de garrafas térmicas, o *self-service* na cozinha e a preferência por lava-louças mais compactas —, também faz questionar sobre a necessidade de produção de determinados itens que antes eram indispensáveis num conjunto de louças, como bule, cafeteira, sopeira, entre outros. No entanto, quando se deseja certa sofisticação em um jantar formal ou, até mesmo, um “capricho” no chá da tarde, é imprescindível o aparelho de jantar completo.

Dentre os avanços, pode-se destacar a colocação automatizada das asas nas xícaras/canecas. O equipamento permite a utilização para corpos conformados por diferentes técnicas. Assim, pode-se optar pela produção por injeção das xícaras com asa (Figura 1.13), ou pode-se executar a produção das xícaras/canecas por outro meio de conformação e utilizar as asas produzidas por injeção (Figura 1.14) para posterior união no corpo da xícara (Figura 1.15). Contudo, a fixação da asa da xícara se torna ainda mais crítica quando as partes são conformadas por diferentes técnicas.

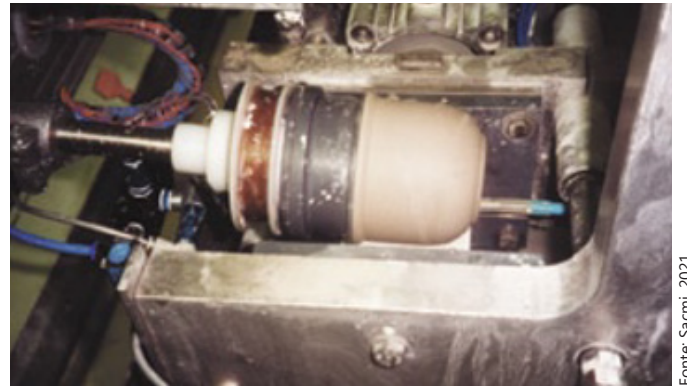


FIGURA 1.13 Fabricação da caneca e da asa por injeção.



Fonte: Sacmi, 2021.

FIGURA 1.14 Fabricação de asas por injeção.



Fonte: Sacmi, 2021.

FIGURA 1.15 Colocação automatizada de asa em uma xícara.

Além dos exemplos mostrados anteriormente, encontram-se em outros setores da fábrica vários equipamentos modernos em uma produção automatizada. O carregamento do moinho pode se dar de três diferentes formas: manual, semiautomática e automática (ver Capítulo 2, Item 2.2.3.5). Após a definição da formulação, a dosagem dos materiais é, em grande parte, realizada de forma automatizada (e controlada por um software) para ser inserida na misturadora/moinhos. O carregamento e descarregamento dos fornos de forma automatizada, com sistema integrado de transporte, manuseio e armazenamento, tornam o processo de produção de louça de mesa mais eficiente (ver Capítulo 6). A Lippert (2021) possui grande *know-how* para criar soluções personalizadas de acordo com a necessidade de cada cliente, aliando experiência em cerâmica e automação, sendo uma empresa líder nesse setor. Os benefícios do carregamento e descarregamento automatizados podem ser assim citados:

- Economia de tempo e custo, com o máximo grau de flexibilidade;
- Redução de mão de obra;
- Ligação perfeita das etapas de trabalho;
- Sistemas preparados para o aumento da produtividade no futuro, com alto nível de segurança operacional;
- Redução nas taxas de desperdício e aumento da vida útil da mobília do forno;
- Otimização do estoque do forno e melhoria na capacidade do forno;
- Simplificação de etapas de produção complexas;
- Otimização do controle de qualidade;
- Economia de espaço de fábrica;
- Sistemas ecológicos e de economia de energia;



Fonte: Sacmi, 2021.

FIGURA 1.16 Sistema de impressão para decoração digital com cabeçotes de impressão com alta descarga de tinta.

É preciso observar que, embora automatização possa levar à "economia de espaço de fábrica", como citado, a colocação manual das peças no carrinho consegue um melhor aproveitamento da utilização do espaço útil do carrinho para a queima das peças.

Na decoração cerâmica, diversos equipamentos foram desenvolvidos nas últimas décadas, transformando a pintura manual em um processo automatizado e com alta velocidade de produção. Os antigos artistas atualmente são *designers*, e sua arte decorativa é realizada em mesas computadorizadas que permitem a rápida variação de uma infinidade de figuras e de cores. Após a determinação do estilo da decoração, a aplicação é realizada pela colocação

de esmalte colorido por pistola de pulverização, por máquina de filetagem, por colagem automatizada de decalque e por impressão digital. O processo de decoração é explicado especificadamente no Capítulo 8.

De modo similar ao das impressoras de papel, a impressão digital (Figura 1.16) permite a aplicação de uma foto ou de um desenho do computador na peça. As limitações da técnica de impressão direta são o formato da peça – hoje é aplicada principalmente em peças planas e em menor proporção para canecas e vasilhas – e a qualidade/gama das cores, a qual é bastante limitada para a porcelana dura. Naturalmente, espera-se que essas limitações sejam superadas no futuro. Várias empresas estão se dedicando à pesquisa e ao desenvolvimento de produtos dirigidos à decoração em louça de mesa pela técnica de impressão digital. Isso é fruto de uma verdadeira corrida pelo domínio dessa tecnologia que ocorre desde o início deste século, a partir do “protótipo inovador desenvolvido pela empresa Kerajet e apresentado na feira Cevisama, na Espanha, em 2000” (ITC, 2012). Assim, equipes de pesquisadores em empresas e em projetos de pesquisa em parceria com centros universitários levaram a um avanço extraordinário na técnica de impressão por jato de tinta, resultando em um grande número de patentes registrado nos últimos anos. Os principais fabricantes de máquinas digitais para louça de mesa são a Kerajet e a Projecta Engineering (grupo SITI B&T) e, mais recentemente, a Sacmi. Podem-se citar a Sicer, Torrecid e a Ferro como os principais coloríficos, os quais atuam no desenvolvimento de tintas para essas máquinas.

O equipamento da Sacmi (Modelo DHD708), ilustrado na Figura 1.17, utiliza oito barras de cores (duas barras para efeitos especiais), propiciando o emprego de novos efeitos visuais, como esmaltes brancos com tons que “afundam” no esmalte (tintas especiais à base de óxido de vanádio que penetram no esmalte durante a queima, dando texturas particulares às superfícies). Além de pratos planos, a decoração pode ser feita em itens com a superfície côncava. A resolução é de até 1200 dpi, com uma produção de 20 a 40 peças por minuto e com a largura de uma peça decorada de ~450 mm. Máquinas de última geração, para revestimentos, já trabalham com doze barras de cores, o que amplia a paleta de cores e estende a gama de efeitos, e possuem um “gerenciamento de resolução múltipla com DPIs diferentes para cada canal de cor” (Sacmi, 2021).



FIGURA 1.17 Impressora digital para louças planas.

1.3.2 A revolução digital

O processo de desenvolvimento da decoração digital em louças de mesa vem passando por melhorias contínuas nos últimos anos. Essa renovação, como tantas outras na cerâmica de mesa, tem origem no desenvolvimento de tecnologias dirigidas às indústrias de revestimento cerâmico. A impressão digital é referência e domina o mercado de decoração de revestimentos, devido às suas vantagens em relação à tecnologia de decoração por Rotocolor (decoração de rolo de silicone gravado), possibilitando a otimização da gestão operacional

e a modernização do *layout* das linhas de esmaltação e decoração (Cristiano, 2015; Bresciani, 2018). Em virtude das inúmeras vantagens que apresenta em relação às demais técnicas de decoração em cerâmica, é cada vez maior o interesse da indústria de louças pela utilização, adaptação e otimização dessa tecnologia (ver Item 8.7 no Capítulo 8).

A Kerajet (2021) foi a pioneira no desenvolvimento e na aplicação da decoração digital no setor cerâmico e é a empresa que atualmente tem o maior número de máquinas em funcionamento, tanto no âmbito nacional quanto no internacional (Reig, 2012). A Figura 1.18 ilustra o equipamento da Kerajet.



FIGURA 1.18 Máquina de decoração digital da Kerajet.



FIGURA 1.19 Louças com decoração digital.

Fonte: Cortesia da Mesa Ceramics, 2022

As pesquisas e o desenvolvimento de produtos avançam constantemente, de maneira que a tecnologia digital já é realidade em várias fábricas ao redor do mundo e também em fábricas de louça de mesa do Brasil. A decoração digital para a produção do grês e da faiança é uma técnica de decoração consolidada. A Figura 1.19 mostra louças ricamente decoradas por essa técnica. Porém, há ainda certas limitações com relação ao formato da peça a ser decorada, sendo isso ainda um desafio para essa tecnologia. Sopeiras, bules de chá, xícaras, entre outros, são decorados de forma mais tradicional, ou seja, por decalque ou, simplesmente, por um esmalte colorido (Figura 1.19A e B). Por outro lado, a manufatura de decalques pode ser feita também por impressão digital. A Kerajet disponibiliza equipamentos capazes de fazer a decoração digital direta de canecas, tigelas, vasilhas, etc., com uma altura máxima de 21 cm e diâmetro da peça de 8 a 25 cm (Kerajet, 2021). Produtos com essa tecnologia de decoração foram lançados pioneiramente no mercado pela Mesa Ceramics de Portugal (2021), ilustrados na Figura 1.19C.

Portanto, atualmente, a tecnologia de decoração digital não substitui as técnicas de decoração convencionais utilizadas para todo o conjunto de louças. O sistema de decoração digital é mais uma tecnologia presente no mercado, com vantagens e limitações inerentes ao seu processo produtivo, devendo coexistir com as outras técnicas por um bom tempo.

No grês e na faiança, a queima das peças esmaltadas ocorre em temperaturas abaixo de 1200°C, possibilitando o emprego de uma gama (ou paleta) de cores muito maior em comparação com a da porcelana dura, cuja queima pode chegar a ~1400°C. Para um amplo uso da impressão digital direta em produtos esmaltados nas altas temperaturas de queima da porcelana, é necessária uma evolução dessa técnica, já que as imagens têm pouco brilho e a definição dos ornamentos é muito baixa. Ademais, comparando-se com a decalcomania, a decoração digital direta no prato esmaltado é inferior em relação ao número de cores disponíveis e à qualidade da peça decorada. Muitas pesquisas e muitos ensaios estão em andamento para o aprimoramento da impressão digital (Zannini, 2017; Sánchez, 2019; Molinari, 2020) e, quem sabe, possam torná-la comparável à qualidade da decalcomania utilizada em porcelana. Contudo, até o presente momento, não há perspectivas, a curto prazo, de que a tecnologia de impressão digital direta consiga atingir uma qualidade comparável à do decalque. Por outro lado, decorações que não exigem alta qualidade de definição das imagens e que tenham poucas cores, como imagens abstratas e/ou chapadas, podem ser uma opção para o sistema digital em porcelana em razão da facilidade e velocidade da técnica. Essas conclusões são advindas de informações no âmbito industrial no ano de 2021. Para emprego da tecnologia de impressão direta na porcelana dura, a tendência atual é que a fábrica tenha um layout para queimar a peça esmaltada primeiro, imprimir diretamente no esmalte queimado e depois queimar novamente em uma temperatura baixa de 850 a 900°C ou de ~1200°C (Comunicação Projecta Engineering, 2021).

Na indústria, a impressão direta/indireta é empregada em peças a verde ou esmaltadas, utilizando-se uma ampla gama de cores com uma boa qualidade de definição. A intensidade e a gama de cores são excelentes até a temperatura de 1180°C e, ao menos intermediária em alguns casos, para temperaturas um pouco maiores (decoreção dentro-esmalte), utilizando os pigmentos óxidos usuais. Portanto, a queima da decoração pode ser sobre-esmalte (*onglaze*) ou dentro-esmalte (*inglaze*) — a decoração digital é compatível com a técnica de decoração dentro-esmalte para a queima entre 1050°C e 1250°C, uma tecnologia que foi criada para a impressão em papel decalque, mas que também pode ser usada para a impressão direta em superfícies vitrificadas (principalmente planas); a Sicer fornece uma camada de revestimento protetor baseada em um esmalte transparente, conforme a necessidade do cliente (Sicerceramics, 2021).

No caso da porcelana dura — vale repetir para ficar bem claro —, a decoração digital direta deve ser feita sobre a peça esmaltada e queimada, geralmente após a aplicação de um primer. A queima decorativa pode ser a ~1200°C, na decoração dentro-esmalte, ou em ~850°C, na decoração sobre-esmalte. Se a peça decorada (aplicação sobre esmaltes a verde) for queimada em temperaturas superiores a 1300°C, a degradação da tinta em altas temperaturas é um fator limitante do tipo de tinta (e cores) utilizada, embora as recentes pesquisas possam levar a notáveis melhoras na qualidade das tintas no futuro, como já mencionado. É interessante notar que a maior parte dos pigmentos apresentam temperatura de fusão bem superior à temperatura de queima das porcelanas — por exemplo a perovskita (1870°C), o espinélio (2140°C) e o zircão (2550°C) (Molinari, 2020). Provavelmente, a maioria dos estudos tem focado mais na produção de revestimentos (temperaturas de queima inferiores a 1250°C), já que é a indústria cerâmica de maior produção no mundo, de modo que o desenvolvimento de tintas adequadas a maiores temperaturas de queima pode ser uma questão de tempo.

1.3.3 A indústria de louça no futuro

Dado o exposto anteriormente, é possível dizer que a indústria de louças segue em passos rápidos rumo à completa automatização e robotização da linha de produção. De certa forma, isso era esperado há muito tempo. Em 1987, já se dizia que, no futuro, na entrada da fábrica ficaria a alimentação da matéria-prima em pó e, no outro extremo, a saída do produto acabado, tudo funcionando como uma única máquina (Rado, 1988). Sem dúvida, o profissional de cerâmica deve se preparar para atuar predominantemente nos setores de gerência e administração, venda e comercialização, pesquisa e inovação e, igualmente importante, no *design* das peças e no estudo das tendências de compra do mercado consumidor. Nesse último campo, o desenvolvimento da decoração digital abre infinitas oportunidades no embelezamento dos produtos, o que pode também re-

volucionar o setor de decoração e esmaltação, eliminando boa parte da longa linha de esmaltação convencional (Bresciani, 2018). Em 2016, a Durst lançou para a produção de revestimentos a linha digital completa de esmaltação, texturização, decoração e acabamento final (Aufschnaiter, 2017). Tudo leva a crer que essas inovações vão alcançar também a indústria da cerâmica de mesa.

Destacam-se três campos de desenvolvimento da tecnologia de tintas (Molinari, 2020): a eficiência do processo (melhor controle na etapa de micronização), o desempenho das substâncias corantes (maior resistência ao ataque químico do esmalte) e a sustentabilidade ambiental (minimizar o uso de ingredientes tóxicos). Assim, é esperado, para um futuro próximo, um aumento de qualidade dos corantes/pigmentos, atingindo cores mais intensas em desenhos mais nítidos e precisos, o que deve fazer com que as louças cerâmicas dominem seu mercado por muito tempo.

As louças de mesa podem ser produzidas de diferentes materiais, tais como metais esmaltados, polímeros (plásticos), vidros, vitrocerâmicos e cerâmicas brancas. As louças metálicas apresentam uma série de desvantagens (decoração limitada, uso proibitivo em micro-ondas, etc.), mas, por serem inquebráveis e duráveis, alcançam um nicho específico de mercado. As louças plásticas têm a vantagem de serem leves, todavia, sua resistência ao risco é baixa e a decoração é simples, o que faz com que busquem um mercado de baixo custo. Os vidros pirex alcançaram certo sucesso de vendas no passado, mas, em razão da sua baixa tenacidade à fratura e quebra catastrófica, atualmente apenas artigos de culinária são comercializados. Os vitrocerâmicos e os vidros especiais, os quais utilizam também a decoração digital, são os principais concorrentes das cerâmicas de mesa tradicionais tanto no setor comercial (restaurante, hotel) quanto no doméstico, incluindo produtos esteticamente simples e louças mais sofisticadas. Como exemplo, há os produtos da Luminarc, Arcopal e Chef&Sommelier (Arc International, 2021). O apelo estético e o custo, provavelmente, serão os fatores decisivos. No entanto, é difícil saber, nos dias de hoje, se esses produtos — cerâmicas brancas e vidros/vitrocerâmicos — vão coexistir no mercado do futuro ou se um deles vai predominar.

A capacidade de produção na indústria de cerâmicas brancas de mesa deve crescer continuamente, atingindo patamares que são difíceis de se prever – o número de peças por hora por equipamento pode duplicar nos próximos dez ou vinte anos. Espera-se também uma considerável evolução das técnicas de inspeção, monitoramento e controle de qualidade, por exemplo, com o uso de scanners 3D a laser na linha de produção, que permite uma considerável redução no tempo de procedimentos baseados em engenharia reversa (Furferi, 2017). O aperfeiçoamento das máquinas e de softwares e constante evolução dos materiais podem propiciar uma grande redução de custos, de modo que louças de alta qualidade se tornem muito competitivas no mercado, alcançando um número de consumidores cada vez maior.

Uma grande vantagem das louças cerâmicas – e de toda cerâmica tradicional – é que as matérias-primas utilizadas na fabricação são abundantes na natureza, de modo que sua produção está, de certo modo, garantida por muitos anos. Além disso, o potencial de utilizar materiais reciclados é muito grande. O uso de chamote proveniente das quebras de produtos queimados, sejam da própria indústria ou de outras indústrias, já é uma forma conhecida de aproveitar materiais que seriam, do contrário, descartados. Na literatura, pode-se encontrar uma série de exemplos de reciclagem de materiais, os quais são testados, geralmente após uma simples operação de moagem, por meio da mistura direta na massa cerâmica. Dentre esses materiais, podem-se citar os resíduos de mineração e do beneficiamento de minerais, resíduos da construção civil, resíduos de tratamento de efluentes, descarte de produtos cerâmicos, entre outros (Bó, 2013; Zimmer, 2019; Zanelli, 2021; Zanatta, 2021). Infelizmente, existe pouca pesquisa científica direcionada às cerâmicas de mesa. Consequentemente, ainda são necessárias muitas etapas de estudo, incluindo a avaliação do scale up, o que deve acontecer à medida que a reciclagem se torne, além de uma questão econômica, uma questão de *marketing*.

A crescente tendência de conscientização ambiental, com processos que visam à preservação ambiental e à economia de energia, deve prevalecer no futuro. O desenvolvimento de uma “economia circular” e a criação de “produtos verdes” (*eco-friendly products*) são questões frequentemente apreciadas dentro das empresas. Por exemplo, a utilização de resíduos e a recirculação do calor exaurido dos fornos devem ser cuidadosamente consideradas.

O desenvolvimento de fornos de maior eficiência térmica é uma área que tem mostrado importantes avanços, mas que, certamente, precisa melhorar muito. Fornos contínuos a gás natural, os mais utilizados em todo o globo, apresentam uma baixa eficiência energética, geralmente de 5 a 20% (Ferrer, 2019). Fontes de energias alternativas e renováveis, como a energia solar e a eólica, são importantes para a redução das emissões de dióxido de carbono e devem ser apreciadas por seus benefícios ecológicos e econômicos. Saber onde essas fontes estão disponíveis e se esses locais são favoráveis ao emprego dessas tecnologias podem ser fatores determinantes na instalação de novas plantas industriais.

Sobre reciclagem e uso de energia renovável, vale destacar que a cerâmica Costa Verde informa, em seu *website*, que tem uma linha de produtos desenvolvidos com material reciclado proveniente do lodo da estação de tratamento de águas e que tem a instalação de painéis fotovoltaicos com a geração de 1000 kW (Costa Verde, 2021).

Considerando os ganhos em economia energética, é possível que os avanços tecnológicos levem a mudanças no processo produtivo. Atualmente, a atomização e a queima podem representar, respectivamente, ~35% e ~55% do consumo de energia térmica; números relativos a uma indústria de porcelanatos (ITC, 2010; Ferrer, 2019). Em termos de economia de energia, a produção por via seca (moagem e granulação a seco) e a monoqueima são vantajosas e podem ser alternativas interessantes – a monoqueima pode alcançar uma economia de 30% em relação à biqueima. Contudo, diversos obstáculos de ordem técnica devem ser superados para manter a mesma qualidade dos produtos. Particularmente, a monoqueima parece ser uma realidade mais próxima, já que a via seca foi superada pela via úmida devido à maior eficiência de moagem e à maior qualidade para a prensagem dos grânulos (atomizados) produzidos, não apresentando produtos de alta qualidade, até mesmo, para o grês porcelanato (Sanchez, 2010).

Novos aditivos orgânicos, como melhores ligantes e defloculantes, podem facilitar as operações de colagem, prensagem, secagem, transporte das peças a verde, etc. No entanto, os aditivos orgânicos devem ser ecologicamente corretos.

Avanços científicos no campo da nanotecnologia devem impactar tanto no processamento quanto na qualidade dos artigos. Aditivos de sinterização podem levar a importantes ganhos na redução das temperaturas de queima. Novos pigmentos, com cores mais intensas e mais resistentes à queima, podem facilitar e promover uma melhor decoração das peças — por exemplo, o desenvolvimento de pigmentos à base de hematita de coloração vermelho brilhante, os quais exibem alta termoestabilidade (Inada, 2020). Interessante notar que, embora o termo nanotecnologia seja relativamente novo, materiais em escala nanométrica eram utilizados para produzir a cor vermelho-rubi nos vitrais de igreja e no esmalte decorativo conhecido como *luster* na cerâmica medieval; a cor resulta de propriedades ópticas especiais proporcionadas por nanopartículas de ouro (Ashby, 2009).

Nanofibras e nanotubos de carbono são produzidos por diversas técnicas e encontram inúmeras aplicações, sendo muito utilizados em cerâmicas avançadas. Além deles, há outros tipos de fibras que também são usadas como reforçadores de materiais, pois aumentam a tenacidade à fratura e a resistência mecânica (Cao, 2011). O uso desses materiais poderá permitir o desenvolvimento de louças mais finas e mais leves. Claramente, isso depende da redução do preço de produção das nanofibras e de uma extensa pesquisa no setor para viabilizar a técnica e os custos de produção.

O controle e a compreensão das propriedades de superfície evoluíram muito nos últimos anos graças a importantes avanços nas técnicas analíticas. Assim, espera-se que os esmaltes tenham uma superfície mais fácil de limpar, maior resistência química e mecânica e maior resistência da decoração. Pesquisas no campo de porcelanas dentárias têm demonstrado o desenvolvimento de materiais com propriedades microbiológicas (AlKahtani, 2018; Ferreira, 2020). É possível que essas pesquisas auxiliem no desenvolvimento de esmaltes com propriedades antibacterianas para uso nas louças.

Merece destaque o crescente uso do microscópio de luz síncrotron, que utiliza uma resolução um milhão de vezes superior ao MEV, permitindo a investigação da estrutura dos materiais em escala nanométrica. Essa técnica vem sendo muito requisitada ultimamente e serve para “investigar a composição e a estrutura da matéria em suas mais variadas formas, com aplicações em praticamente todas as áreas do conhecimento, sendo possível acompa-

nhar a evolução no tempo de processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem em frações de segundo” (LNS, 2021). Seu uso deve impactar no aprimoramento de toda a produção industrial. Essa tecnologia de ponta já existe no Brasil. Ela é denominada SIRIUS e está disponível no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, que faz parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), em Campinas-SP.

Do ponto de vista da engenharia, deve-se “festejar” os avanços tecnológicos e científicos que propiciam a automatização da indústria cerâmica e, principalmente, o extraordinário aumento da capacidade produtiva. Trabalhos repetitivos e cansativos deixam de existir. Entretanto, não se pode deixar de pensar nas implicações sociais que esses avanços trouxeram e nas mudanças que eles levarão à sociedade do futuro. Os mais otimistas dizem que empregos mais agradáveis surgirão no ramo de serviços. A. Deaton cita que “um dia estaremos dividindo o dinheiro que os robôs estarão produzindo, mas esse não é o mundo de hoje (...) é preciso pensar como podemos ajudar a criação de empregos para todos” (Revista Veja, 2021). Deixamos essa reflexão a cada leitor.

1.4 CERÂMICAS DE MESA NA LITERATURA E NA WEB

1.4.1 Livros específicos de cerâmicas brancas

1. Dinsdale, A., Pottery Science: Materials, Processes, and Products, John Wiley & Sons, 1986.
2. Norton, F.H., Fine ceramics technology and applications. Mc Graw-Hill inc., Malabar-FL, 1987.
3. Rado, P., An introduction of technology of pottery, Pergamon press, 2nd ed., Oxford England, 1988.
4. Science of whitewares I e II, ed. V.E. Henkes, G.Y. Onoda, W.M. Carty, Alfred, N.Y., The American Ceram Society, 1996; 2000.
5. Vários autores, Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH

1.4.2 Livros de processamento cerâmico e princípios básicos

1. Amorós, J. L., Sanchez, E., García-ten J., et al., Manual para el control de la calidad de materiales primas arcillosas, 2ed., Instituto de Cerámica (ITC), Castellón, 2004.
2. Barsoum, M.W. Fundamentals of ceramics, 2a edição, Taylor&Francis, Boca Raton (2019).
3. Brosnan, D.A., Robinson, G.C., Introduction to drying of ceramics, The Amer. Ceram. Soc., Westerville, USA (2003).
4. Carter, C.B., Norton, M.G., Ceramic Materials – Science and Engineering, 2ª edição, Springer, New York (2013).
5. Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., Introduction to the Rock-Forming Minerals, 3a edição, Berforts Information Press, Stevenage, Hertfordshire, UK, 2013.
6. Dinger, D. R., Characterization techniques for ceramics, Morris Publishing, NE, Estados Unidos, 2005.

7. Dinger, D. R., Rheology for ceramics, Morris Publishing, Estados Unidos, 2002.
8. Epper, R.A., Obstler, M., Understanding glazes, The American Ceramic Society, Ohio, USA, 2005.
9. Kingery, W.D., Kent, Bowen, H.K., Uhlmann, D.R., Introduction to Ceramics, 2ª edição, Ed. Wiley, 1976.
10. Moreno, R., Reología de suspensions cerâmicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005.
11. Oliveira, A.P.N., Hotza, D., Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. 2ª edição, Editora da UFSC, Florianópolis – SC, 2015.
12. Oliveira, I.R., Studart, A.R., Pileggi, R.G., Pandolfelli, V.C., Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico, Fazenda Arte Editorial, São Paulo, 2000.
13. Rahaman, M.N., Sintering of Ceramics. CRC Press, Boca Raton, 2007.
14. Reed, J., Principles of ceramic processing, Wiley-Interscience, 2nd ed., New York, 1995.
15. Richerson, D.W., Modern ceramic engineering – properties, processing and use in design. 3ed, Taylor & Francis, Boca Raton, USA, 2006.
16. Santos, P. S., Ciência e Tecnologia de Argilas, 2ª Edição, Ed. Blucher, 1989.
17. Setz, L.F.G., da Silva, A.C., O processamento cerâmico sem mistério, Ed. E. Blucher, São Paulo, 2019.
18. Vários autores, Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg. (1981-1989).

1.4.3 Livros de Ciência dos Materiais

1. Callister, W.D., Rethwisch, D.G., Ciência e Engenharia de Materiais, LTC, Rio de Janeiro, 2018.
2. Shackelford, J.F., Ciência dos Materiais, Pearson Universidades, 2008.
3. Smith W.F., Hashemi J., Fundamentos de Engenharia e Ciências dos Materiais, McGrall-Hill, 2012.

1.4.4 Periódicos

1. Applied Clay Science
 2. Ceramics International
 3. Journal of American Ceramic Society
 4. Journal of the European Ceramic Society
 5. Revista Cerâmica Industrial. <http://www.ceramicaindustrial.org.br/>
 6. Revista Cerâmica. <http://www.scielo.br/revistas/ce>
- **Pesquisa de artigos.** Uso de ferramentas de busca, como: Web of Science; Scopus; Sciencedirect e Google Scholar.
 - **Metodologia. Termos utilizados.** whitewares; porcelain; stonewares; etc. Seleção de artigos e seleção dos artigos das referências e dos artigos que citam o referido artigo. Leitura e avaliação dos artigos conforme a relevância do tema (conceitos, propriedades, descrição dos processos, elucidação de fenômeno, etc.).

1.4.5 Na web

Associação de cerâmica no Brasil e fabricantes nacionais:

Anfacer - Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres. <https://www.anfacer.org.br>

ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica. <https://abceram.org.br/ceramica-de-uso-domestico-e-a-fins>. Cita as normas da ABNT (Associação Brasileira de Norma Técnica) e o website dos principais fabricantes de cerâmicas de mesa do país. Por exemplo:

Oxford Porcelanas. <https://www.oxfordporcelanas.com.br>

Germer Porcelanas. <https://www.germerporcelanas.com.br>

Porcelana Schmidt. <http://www.porcelanaschmidt.com.br>

Fabricantes estrangeiros de louças:

Vista Alegre (Portugal) www.vistaalegre.com. Ver também:

<https://br.vistaalegre.com/institucional/processo/porcelana>

Costa Verde (Portugal). <https://costa-verde.com/fabrica-costa-verde/>

Lenox (EUA). www.lenox.com. Ver também: www.home.howstuffworks.com/lenox.htm

Royal Delft (Holanda). www.royaldelft.com

Royal-limoges (França). www.royal-limoges.fr/

Mesa Ceramics (Portugal). www.mesa-ceramics.com.

Empresas de equipamentos:

www.ceramifor.com

www.lippert.de

www.sama-online.com

www.cerinnov.com

www.projecta.it

www.sicer.it

www.dorst.de

www.riedhammer.de

www.sitibt.com/as-nossas-marcas-pr

www.kerajet.com

www.sacmi.com

Museus

Museum of Royal Worcester. www.museumofroyalworchester.org

Sèvres – Manufacture et Musée National. <https://www.sevresciteceramique.fr/>

Victoria and Albert Museum. <https://www.vam.ac.uk/>

Metropolitan Museum of Art, New York. www.metmuseum.org

Musée du Louvre. www.louvre.fr

Museu Heinz Ebert. Banco de dados, descrição e definição de minerais e rochas. <https://museuhe.com.br>

Outros:

American Ceramic Society. www.ceramics.org

European Ceramic Society. www.ecers.org

Banco de dados de propriedades de materiais. <http://www.matweb.com/>; <http://www.memsnets.org/material/>

Porcelain Enamel Institute (PEI): www.porcelainenamel.com

The Clay Minerals Society. Incluindo:

https://www.clays.org/clay_glossary/; <https://www.minersoc.org/images-of-clay.html>

YouTube

Os vídeos mostram o processo de fabricação desde a escolha das matérias-primas até a queima final. Diversos aspectos são abordados, como a colagem convencional, a colagem sobre pressão, a prensagem isostática, o roller e os métodos de decoração (tampografia, decalcomania, etc.). Pode-se observar detalhadamente a fabricação manual e o uso de equipamentos modernos.

1. Vídeo Institucional da Schmidt de 2017:

<https://www.youtube.com/watch?v=J8Wc9u3KZVQ>

Giro na fábrica da Schmidt com a YouTuber Silvana Rosemberg:

<https://www.youtube.com/watch?v=JE6wjQt5JAI>

O processo da Schmidt descrito no vídeo é basicamente manual-mecanizado. São descritas oito etapas da produção: produção de formas (para o roller), tipos de massa, modelagem, primeira queima (biscoitagem), verniz (esmaltação), segunda queima (queima do esmalte), decoração e terceira queima (sobre esmalte a 820°C e dentro-esmalte ou baixo esmalte a 1220°C). Na fábrica, são produzidos dois tipos de massa: massa plástica, para produção de travessas, pratos, pires e xícaras (no roller), e massa líquida (barbotina), para produção de peças ocas como sopeiras, bules e leiteiras (colagem em moldes de gesso).

2. Vídeo Institucional da Oxford Porcelanas de 2015:

<https://www.youtube.com/watch?v=1pXKy3pBDYM>

O vídeo mostra o processo de conformação: colagem convencional (fundição); colagem ou fundição sobre pressão (injeção), para peças maiores (travessas, formas/bandejas, etc.); prensagem isostática, para pratos de design inovador e paredes mais finas; Roller, para pratos redondos e xícaras/canecas. Explica o processo manual, como a colocação das asas na xícara.

A decoração é mostrada para dois casos. Primeiro, para louças sem desenhos ou ilustrações (peças de uma só cor), as quais, após a primeira queima, recebem o esmalte colorido e vão para a segunda e última queima. No segundo caso, são mostradas as louças finamente decoradas: a) Tampografia (baixo esmalte): após a primeira queima a peça é decorada por um tampão (balão) de silicone que coleta as camadas de tinta de uma placa de vidro e as aplica na peça (o processo se repete de acordo com o número de cores empregadas). Após, a peça recebe um esmalte e segue para a segunda (e última) queima. b) Decalcomania (sobre esmalte): as peças esmaltadas, após a primeira queima (biscoitagem) e a segunda queima (queima do esmalte), recebem o decalque e são novamente queimadas (terceira queima).

3. Vídeo Institucional da Germer Porcelanas Finas de 2012:

<https://www.youtube.com/watch?v=BbCNEePPCLA>

Outros vídeos sobre essa empresa:

https://www.youtube.com/watch?v=zDopvtr_GYo

<https://www.youtube.com/watch?v=89kIPnVNDw8>

4. Diversos vídeos sobre equipamentos e o processamento:

https://www.youtube.com/watch?v=_Rel1j4ZxPc

5. Fabricação artesanal de molde de gesso:

<https://www.youtube.com/watch?v=g-c9PXklRnk>

6. As empresas de equipamentos, citadas anteriormente, apresentam diversos vídeos com o funcionamento de diversos equipamentos. Por exemplo:

Prensagem isostática da Sama: <https://www.youtube.com/watch?v=6Be7fCVlTtU>

Esmaltação por spray da Sama: <https://www.youtube.com/watch?v=aWsRn921lto>

Tampografia da Cerinnov: <https://www.youtube.com/watch?v=RBi4a98iFpM>

Agradecimentos pela permissão de uso de imagens

Grupo Sacmi (Sacmi, Sama, Riedhammer), Grupo Cerinnov. Mesa Ceramics (Portugal).

1.5 BIBLIOGRAFIA

1. ABNT NBR 15097-1:2017. Aparelhos sanitários de material cerâmico. Parte 1: Requisitos e métodos de ensaios.
2. ABNT NBR 16928:2021 ISO 13006:2020 Placas cerâmicas para revestimento - Porcelanato.
3. AlKahtani, R.N., The implications and applications of nanotechnology in dentistry: A review, *The Saudi Dental Journal* 30, 2 (2018) 107-116.
4. American Society for Testing Materials - ASTM C242-15 Standard Terminology of Ceramic Whitewares and Related Products, 2015.
5. Ashby, M.F., Ferreira, P.J., Schodek, D.L., *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design. An Introduction for Engineers and Architects Chapter 2 - An Evolutionary Perspective* (2009) p. 17-39.
6. Barsoum, M.W. *Fundamentals of ceramics*, 2a edição, Taylor&Francis, Boca Raton (2019).
7. Bó, M.D., Hotza, D., Using recycled ceramics to make new triaxial ceramics, *Refractories and Industrial Ceramics* 54, 3 (2013) 243-250.
8. Bouquillon, A., *History of Ceramics. Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications*. Ed. Philippe Boch & Jean-Claude Niepce, Wiley-Iste, Great Britain (2007).
9. Bragança, S. R., Zimmer, A., Pedrassani, J., Uma revisão sobre a terminologia e classificação das cerâmicas brancas, *Cerâmica* 65 (2019) 485-497.
10. Bresciani, A., Ricci, A., Processo de Decoração 'Full Digital' com Esmaltação a Seco, *Cerâmica Industrial* 23, 1 (2018) 7-12.
11. Callister, W.D., Rethwisch, D.G., *Ciência e Engenharia de Materiais*, LTC, Rio de Janeiro (2018).
12. Cao, G., Wang Y., *Nanostructures and nanomaterials-synthesis, properties and applications*. 2nd ed. London: World Scientific Publishing Co. (2011).
13. Carter, C.B., Norton, M.G., *Ceramic Materials – Science and Engineering*, 2ª edição, Springer, Nova Iorque (2013).
14. Cristiano, M., Nandi, V. S., Zaccaron, A., Evolução do processo de decoração na indústria de revestimentos cerâmicos: impressão jato de tinta, *Cerâmica* 61 (2015) 334-340.
15. Comunicação Projecta Engineering, e-mail em 24 de novembro de 2021
16. Delahunty, A., editor, *From bonbon to cha-cha, Oxford dictionary of foreign words and phrases*. 2nd edition, Oxford Press, Great Britain (2008).
17. Ferreira, I., Vidal, C.L. Botelho, A.L. et al., Effect of nanomaterial incorporation on the mechanical and microbiological properties of dental porcelain, *The Journal of Prosthetic Dentistry* 123, 3 (2020) 529.e1-529.e5.
18. Ferrer, S., Mezquita, A., Aguiléll, V.M., Monfort, A., Beyond the energy balance: Exergy analysis of an

industrial roller kiln firing porcelain tiles, *Applied Thermal Engineering* 150 (2019) 1002–1015.

19. Furferia, R., Ganugib, L., Giurgolab, S., Governia, L., Puggellia, L., Volpea, Y., Enhancing porcelain whiteware quality assessment by means of Reverse Engineering-based procedures, *Procedia Manufacturing* 11 (2017) 1659-1666.
20. Gales, F., Vitreous china, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., (1987) 1-3.
21. Herrmann, R., Jiggereing and Jolleying of tableware. *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg. (1988) 1.
22. Inada, H., Hosoya, T., Okazaki, Y., Arakawa, Y., Takaishi, T., Hashimo, H., Drastic enhancement of mechanical strength and thermostability of bright yellowish-red hematite/alumina composites having a unique disk-like structure via silica coating *Journal of the European Ceramic Society* 40, 5 (2020) 5790-5796.
23. ITC – Instituto de Tecnología Cerámica, Apostila do curso “Ahorro energético en la industria cerámica. Baldosas cerámicas”, Criciúma (2010).
24. ITC – Instituto de Tecnología Cerámica, Decoração Cerâmica com Tecnologias de Jato de Tinta (Inkjet): 2ª Parte, *Cerâmica Industrial*, 17, 2 (2012) 7-14.
25. Kingery, W.D., Bowen H. K., Uhlmann D.R., *Introduction to Ceramics*, 2a edição, Ed. Wiley, 1976.
26. Kingery, W.D., Historical perspective on whitewares science. *Science of whitewares*, ed. V.E. Henkes, G.Y. Onoda, W.M. Carty, Alfred, N.Y., The American Ceram Society (1996) 3-17.
27. Litzow, K., History of ceramic technology. *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg. (1982) 1-15.
28. Molinari, C., Conte, S., Zanelli, C., Ardit, M., Cruciani, G., Dondi, M., Ceramic pigments and dyes beyond the inkjet revolution: From technological requirements to constraints in colorant design, *Ceramics International* 46 (2020) 21839–21872.
29. Motta, J.F. Zanardo, A. Junior, M. C., As Matérias-Primas Cerâmicas. Parte I: O Perfil das Principais Indústrias Cerâmicas e Seus Produtos *Cerâmica Industrial* 6, 2 (2001) 28-38.
30. Munier, P., *Technologie des faïences*. Gauthier-Villars, Paris, France (1957).
31. Norme Européenne EN1900. Materials and articles in contact with foodstuffs – non-metallic tableware – terminology, 1998.
32. Norton, F.H., *Fine ceramics technology and applications*. Mc Graw-Hill inc., Malabar-FL, USA (1987).
33. Pampuch, R., *An introduction to ceramics*. Springer International Publishing, Switzerland (2014).
34. Rado, P., *An introduction of technology of pottery*, Pergamon press, 2nd ed., Oxford England. (1988).
35. Ravaglioli, A., Majolica pottery, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg. (1981) 1-12.
36. Reig, Y., Lázaro, V., Mateu, A., Feliu, C., Decoração Cerâmica com Tecnologias de Jato de Tinta (Inkjet):

1.6 BIBLIOGRAFIA NA WEB

1. ABCERAM - Associação Brasileira de Cerâmica. <https://abceram.org.br/ceramica-de-uso-domestico-e-afins/>. Acessado em 2021.
2. ARC INTERNATIONAL. <https://www.arc-intl.com/en/activities/consumer-goods/> e https://en.wikipedia.org/wiki/Arc_Holdings#Luminarc. Acessado em 2021.
3. Aufschneider, N. Full Digital - Glazing, Texture, Decoration and Finishing. Acimac handbooks: Digital decoration of ceramic tiles Edition 2017.
4. Enciclopédia Britânica (Encyclopedia Britannica). <https://www.britannica.com/art/porcelain>. Acessado em 2021.
5. FERRO. <https://www.ferro.com/products/product-category/ceramic-decoration-colors-and-materials>. Acessado em 2021.
6. KERAJET. Website: www.kerajet.com. Acessado em 2021.
7. Lippert. <https://www.lippert.de/en/ceramics-industry/>. Acessado em 2021.
8. LNS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. <https://www.lns.cnpem.br/sirius/luz-para-o-conhecimento/>
9. Mesa Ceramics. <https://www.mesa-ceramics.com>. Acessado em 2021.
10. NORITAKE, website. <https://noritake.com.au>. Acessado em 2021.
11. PROJECTA ENGINEERING (grupo SITI B&T). <https://sitibt.com/projecta-engineering>. Acessado em 2021.
12. RESERCHANDMARKETS. https://www.researchandmarkets.com/reports/338785/tableware_global_market_trajectory_and_analytics. Acessado em maio de 2021.
13. Revista Veja. <https://veja.abril.com.br/paginas-amarelas/arminio-fraga-entrevista-angus-deaton-nobel-de-economia-em-2015>. Acessado em julho de 2021
14. ROYAL DELFT. <https://www.royaldelft.com/>. Acessado em 2021.
15. SICER. <https://www.sicerceramicsurfaces.com/product/t-ink-digital-decoration-tableware-ceramic-decoration/>
16. SAMA ou SACMI. SACMI Maschinenbau. website: www.sama-online.com ou www.sacmi.com. Acessado em 2021.
<https://sacmi.com/pt-PT/Ceramics/Azulejos/Decoracao>
<https://www.sacmi.com/en-US/Ceramics/Tableware/Casting/Pressure-casting-systems-2/Core-casting-system-1>
<https://www.sacmi.com/en-US/Ceramics/Tableware/Casting-2/Handle-Casting-Systems-1>

<https://www.sacmi.com/en-US/Ceramics/Tableware/Casting-2/Hollow-Casting-System-1>

<https://www.sacmi.it/en-US/ceramics/tableware/Jigging-Plastic-shaping>

17. TORRECID. <https://www.torrecid.com/torrecid-worldwide/brazil/>. Acessado em 2021.

18. Wikipedia. Acessado em 2021. https://pt.wikipedia.org/wiki/Controlador_l%C3%B3gico_program%C3%A1vel

19. Zancan, M.D., Controladores Programáveis. 3. ed., Universidade Federal de Santa Maria, Colégio Técnico Industrial de Santa Maria, 2011. Acessado em 2021. https://www.ufsm.br/app/uploads/sites/413/2018/11/17_controladores_programaveis.pdf

CAPÍTULO 2

MATÉRIAS-PRIMAS E MOAGEM

R. T. da Cruz, J. Pedrassani e S. R. Bragança

<https://doi.org/10.29327/564493.1-2>

2.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Na cerâmica de mesa, o cumprimento das especificações técnicas do produto exige uma seleção de matérias-primas de alta qualidade, compostas principalmente por minerais e rochas beneficiadas. Essa seleção contempla a dosagem certa de matérias-primas que variam na composição química e mineral e no tamanho das partículas. Devido ao seu comportamento com a água, as matérias-primas são tradicionalmente divididas em "plásticas" e "não plásticas". Por sua vez, os materiais não plásticos são divididos em "fundentes" e "refratários" (estes também chamados de "formadores da estrutura do corpo cerâmico"). Essas funções, frequentemente referidas como triaxial cerâmico, são básicas para o processamento de louças e devem satisfazer os requisitos necessários para as etapas de conformação, secagem e queima.

A plasticidade de uma massa cerâmica é consequência da fração mais finamente dividida da matéria-prima, normalmente associada aos minerais plásticos presentes nas argilas. Esses minerais desenvolvem a plasticidade na massa com a adição de uma quantidade conveniente de água, de maneira que o corpo possa ser prontamente moldado durante a etapa de conformação. Portanto, a qualidade das argilas empregadas em uma massa se revela na facilidade de conformação por diferentes técnicas de processamento e determina a resistência a verde. O corpo perde a água na secagem e adquire uma alta resistência mecânica na queima. A temperatura de queima da massa depende da quantidade de fundentes, como os feldspatos, cuja composição química é relacionada com a fusão dos silicatos em temperaturas compatíveis ao processo. Os refratários, como o quartzo, proporcionam melhorias no empacotamento entre as partículas, reduzindo a porosidade a verde e a retração da peça na queima. Os não plásticos, fundentes e refratários, facilitam a saída da água na etapa de secagem.

A composição da massa cerâmica deve ser estabelecida em função das características da peça cerâmica que se deseja produzir e do processo de fabricação escolhido. Além disso, a qualidade do produto dependerá da moagem e da mistura das matérias-primas utilizadas e dos procedimentos seguidos na fabricação.

Em geral, uma boa massa cerâmica deve cumprir um mínimo de condições:

A relação entre materiais plásticos e não plásticos deve conferir à massa cerâmica a adequada plasticidade para a conformação da peça e sua resistência mecânica a verde e a seco;

Se a massa cerâmica for preparada por via úmida, deve ser facilmente defloculável;

A secagem deve ser rápida, mas sem comprometer a integridade estrutural do item;

A massa cerâmica deve ter uma composição química e mineralógica adequada às transformações físico-químicas que ocorrem durante o processo de queima, conferindo ao produto acabado as características almejadas (coeficiente de dilatação térmica, resistência mecânica, porosidade, índice de absorção, etc.).

2.1.1 Matérias-primas plásticas

Desde a antiguidade, é conhecida a propriedade das argilas se tornarem moldáveis pela adição de uma quantidade adequada de água e terem a capacidade de conservar a forma adquirida após a conformação. No estado plástico, as peças são produzidas por extrusão, torneamento ou pela moldagem manual. Porém, a plasticidade também é importante para a conformação por outros processos, como a prensagem convencional, já que o granulado ou atomizado deve ser deformável para preencher toda a cavidade de prensagem. Ademais, a plasticidade da massa afeta diversas etapas do processo, como a secagem e o transporte das peças na fábrica, e influencia muitas propriedades das peças, sendo conhecido que diversos defeitos (trincas, ondulações, laminações, etc.) se originam em razão de uma plasticidade inadequada (Barba, 2002). A plasticidade e as propriedades reológicas serão apresentadas mais detalhadamente no Capítulo 10.

Como já referido, a formulação cerâmica é composta por materiais plásticos e não plásticos. As matérias-primas que atuam na massa cerâmica como componente plástico são as argilas e os caulins.

2.1.1.1 Argilas

As argilas são formadas pelo intemperismo e alteração de rochas ricas em aluminossilicatos e posterior sedimentação. As argilas estão presentes em todas regiões do globo e são uma das matérias-primas mais utilizadas e estudadas. No entanto, pequenas variações que podem ocorrer devido à sua origem geológica, aliadas à complexidade de sua estrutura mineral, fazem das argilas um dos materiais mais difíceis de caracterizar e até mesmo de controlar em processos industriais.

Na indústria cerâmica, quando se fala em argila, trata-se de um conjunto de minerais que possuem as propriedades necessárias à conformação, à secagem e à queima. Sobre esses minerais, Deer (2013) comenta que os constituintes das argilas podem ser atribuídos a dois grupos. No primeiro, estão os chamados "minerais de argila" ou "argilominerais" que são silicatos em folhas (formam estruturas em camadas) que, por sua natureza, conferem ao corpo de argila sua plasticidade ao adicionar uma quantidade apropriada de água e levam ao endurecimento após a secagem e à alta resistência após a queima. O segundo grupo é composto por outros minerais, chamados de "minerais acessórios" (minerais não argilosos) que possuem pouca interação com a água. Além desses dois grupos de minerais, uma argila é formada por outros constituintes, às vezes de natureza orgânica, que sedimentam nos depósitos de argila. Assim, tem-se:

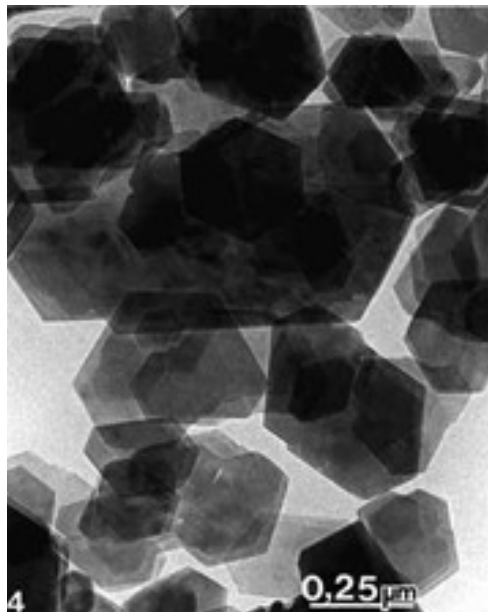
- Argilominerais;
- Sílica (quartzo);
- Feldspatos alcalinos e alcalinoterrosos;
- Carbonatos, micas;
- Compostos de ferro e titânio;
- Sais solúveis;
- Matéria orgânica e resíduos carbonosos.

Dentro de uma conotação genérica, o termo argila é usado para fazer referência a um depósito sedimentar ou uma rocha, ou um material de tamanho de grão menor que 2 μm (Sinton, 2006), embora alguns cite 4 μm , não importando a composição ou outra característica (Deer, 2013). Nessa relação, principalmente interessa os argilominerais, cuja presença é predominante e imprime as características de uma argila. Embora uma argila possa ser formada por apenas um argilomineral, é comum ela ser composta por uma mistura deles, mas com o predomínio de um.

Todos os minerais das rochas da crosta terrestre foram estudados e classificados de acordo com sua composição e estrutura atômica. A classe mais significativa é a dos silicatos, uma vez que 25% dos minerais

conhecidos e quase 40% dos minerais comuns são silicatos. A maior parte dos solos, rochas, argilas e areias são classificados como silicatos (Callister, 2018). A estrutura fundamental dos silicatos é o tetraedro de silício e oxigênio – SiO_4^{4-} . O compartilhamento dos íons oxigênio nos vértices forma diferentes fórmulas unitárias que se repetem ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, etc.). Conforme o arranjo espacial dos tetraedros e suas ligações com os íons Al^{3+} , Fe^{2+} ou $3+$, Mg^{2+} , Na^{1+} e K^{1+} , entre outros, formam-se diferentes grupos de minerais silicatados. Nestes, os mais importantes são os denominados “filossilicatos” (“arranjos em folhas” – do grego *phylon* – ou estruturas bidimensionais), aos quais pertencem os argilominerais, e os “tectossilicatos” (estruturas em armação ou tridimensionais); nestes, destacam-se o quartzo e os feldspatos.

Nos argilominerais, além da folha tetraédrica, há outras duas estruturas que formam folhas e, ao se unirem à folha tetraédrica, garantem a eletroneutralidade e estabelecem as unidades fundamentais dos argilominerais. A primeira dessas estruturas é a da gibsita, $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, um octaedro regular, e a segunda dessas estruturas é a da brucita, $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$, também um octaedro regular. De acordo com Santos (1989), a estrutura dos argilominerais é “constituída por superposição de camadas, compostas por folhas tetraédricas de $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ e de folhas octaédricas à base de octaedros de brucita ($\text{Mg}_3(\text{OH})_4^{2+}$) ou de gibsita ($\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$)”. Por exemplo, a caulinita é composta por uma folha de $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ e uma folha de $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$, e um cristal de caulinita é formado por uma série de camadas, compostas pelas duas folhas empilhadas paralelamente umas sobre as outras, formando placas aproximadamente hexagonais de tamanho inferior a 1 μm (Callister, 2018). A Figura 2.1 apresenta uma micrografia de um caulim mostrando em detalhe a morfologia da caulinita.

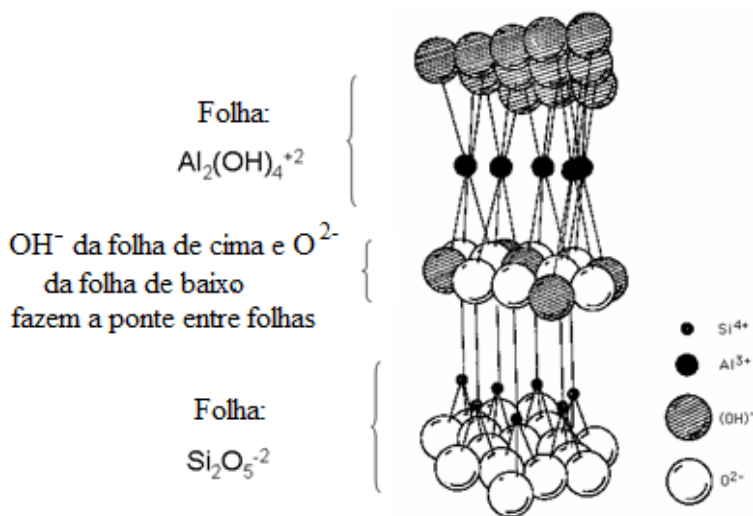
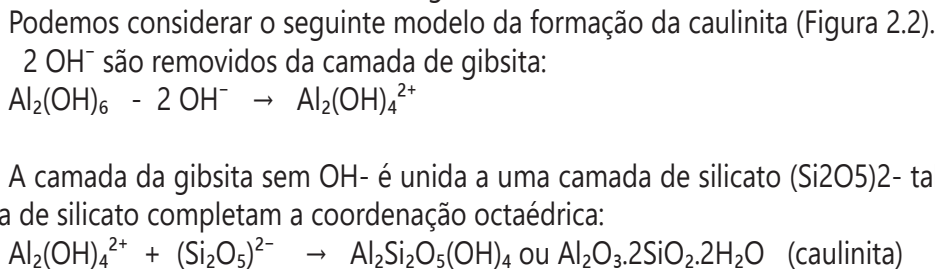


Fonte: Wilson, 1998.

FIGURA 2.1 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) de caulim caulínico.

Podemos considerar o seguinte modelo da formação da caulinita (Figura 2.2).
 2OH^- são removidos da camada de gibsita:
 $\text{Al}_2(\text{OH})_6 - 2 \text{OH}^- \rightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$

A camada da gibsita sem OH^- é unida a uma camada de silicato $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ tal que dois íons oxigênio da camada de silicato completam a coordenação octaédrica:



Fonte: Adaptada de Hauth (em Rado, 1988).

FIGURA 2.2 Estrutura do argilomíneral caulinita.

Os filossilicatos são definidos como “um subgrupo de minerais da classe dos silicatos que possuem uma estrutura constituída pela alternância entre folhas bidimensionais formadas por tetraedros de SiO_4 polimerizados e folhas bidimensionais formadas por octaedros coordenados, via de regra, por átomos de Mg ou Al, com cerca de 220 minerais” (Ebert, 2021).

Em síntese, são três as estruturas fundamentais dos filossilicatos, os quais podem ser descritos usando estruturas do membro final da folha – $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_4^{2+}$ e $\text{Mg}_3(\text{OH})_4^{2+}$. Das diversas combinações, derivam todas as estruturas dos filossilicatos, dos mais comuns aos mais importantes dos argilominerais (Worral, 1986):

1:1 Argilas formadas com uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica por camada de argila.

2:1 Argilas com uma folha octaédrica envolvida por duas folhas tetraédricas.

2:1:1 São argilas 2:1 que contém uma folha octaédrica adicional entre as camadas individuais de argila.

Caulinita e serpentina. A primeira combinação, citada anteriormente, é constituída de uma folha tetraédrica de silício com uma folha octaédrica de gibsita ou de brucita, na relação 1:1. Quando a folha octaédrica que se une à folha tetraédrica é a gibsita, a estrutura resultante é a da caulinita – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Quando a folha octaédrica que se une à folha tetraédrica é a brucita, a estrutura resultante é a da serpentina – $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (antigorita e crisotila). As ligações químicas são extremamente fortes, pois as folhas são unidas por ligações de hidrogênio entre o íon hidroxila e o íon oxigênio (Figura 2.2). Por conseguinte, para fundir a caulinita é necessária muita energia (a caulinita passa por diversas transformações na queima – ver Capítulo 6). Pelo mesmo motivo e devido a seu hábito acicular (fibras), a crisotila (serpentina) é um bom isolante térmico.

Pirofilita, talco e micas. A segunda combinação é a de duas folhas tetraédricas de silício com uma folha octaédrica de brucita ou de gibsita entre elas, como um sanduíche, numa relação 2:1. Quando a folha intermediária é de gibsita, a estrutura resultante é a da pirofilita – $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, também um mineral usado em cerâmica. Quando a folha intermediária é de brucita, a estrutura resultante é a do talco – $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. As ligações entre as folhas são mais fracas e, ao contrário da caulinita, a ligação é composta por forças de van der Waals, dando ao talco e à pirofilita excelente clivagem, fácil deslizamento e untuosidade ao tato. Nas folhas tetraédricas, o silício pode ser substituído pelo alumínio, causando um desequilíbrio elétrico na superfície da folha, o qual é compensado pela introdução de sódio ou potássio entre as camadas. As estruturas resultantes são as das micas verdadeiras. Quando a camada intermediária octaédrica for de gibsita e o cátion que entra é o sódio, tem-se a mica paragonita ($\text{NaAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Porém, se entrar o cátion potássio ao invés do sódio, tem-se a mica moscovita ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$). Quando a camada intermediária octaédrica for de brucita, e o cátion inserido é o potássio, tem-se a mica biotita ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH},\text{F})_2$ ou $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})(\text{Al},\text{Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$). Isso é muito importante porque, assim como a illita, as micas conferem diferentes propriedades nas argilas, interferindo na reologia de barbotinas, na plasticidade das massas, na secagem e na queima.

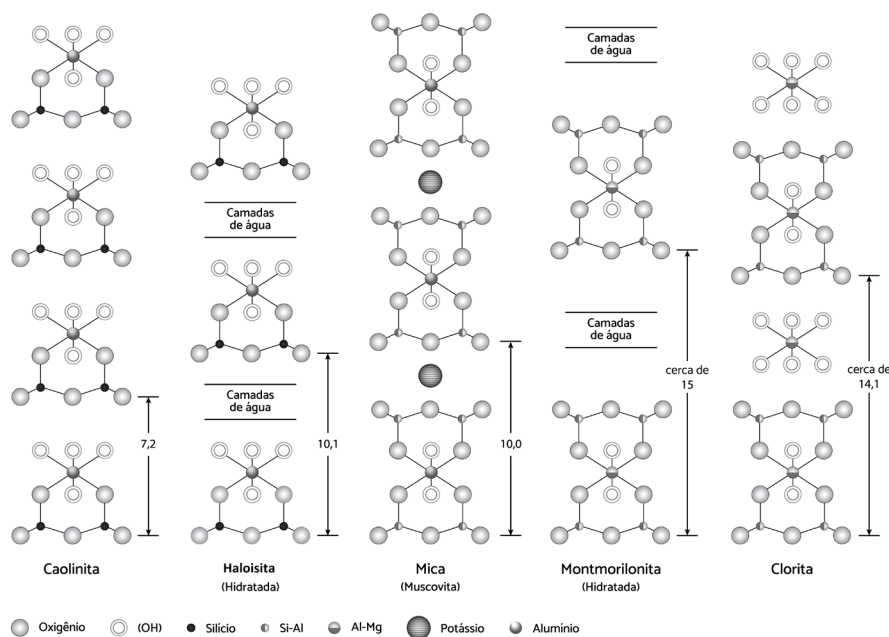
Clorita. A terceira dessas combinações resulta do empilhamento de uma folha tetraédrica de silício, uma folha octaédrica de gibsita, uma folha tetraédrica de silício e uma folha octaédrica de brucita, resultando na relação 2:1:1. A estrutura resultante é a das cloritas. O magnésio das folhas de brucita pode ser substituído por ferro ou alumínio, e o silício das folhas tetraédricas pode ser substituído pelo alumínio. Assim, as cloritas têm uma ampla variação de composições, dada por $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Al})_{12}(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$. São indesejáveis nos produtos de queima branca, porque normalmente possuem alto teor de ferro (Sinton, 2006).

Esmectitas. Um grupo de argilominerais muito importantes é o das esmectitas, cuja estrutura assemelha-se à da pirofilita, isto é, duas folhas tetraédricas de silício invertidas uma em relação à outra e unidas por uma folha octaédrica, com relação 2:1. Nas folhas tetraédricas pode haver substituição do silício por alumínio. Porém, na folha octaédrica, o alumínio pode ser substituído por ferro, magnésio, cromo, manganês ou lítio. Essas substi-

tuições provocam um desequilíbrio de cargas na camada, que é neutralizada pela introdução de cátions hidratados entre as sucessivas camadas, tornando-as frouxamente ligadas. Esses cátions livres podem facilmente ser trocados, o que confere aos argilominerais desse grupo grandes variações em suas propriedades físicas. O espaço entre camadas e a presença de íons entre camadas conferem às esmectitas a capacidade de troca de cátions e o inchamento na presença de água (Worral, 1986). Nas esmectitas, destaca-se a montmorilonita $((\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$, argilomineral predominante nas argilas bentoníticas, as quais têm um amplo espectro de aplicações industriais, sendo muito utilizadas para aumentar a resistência a verde das peças conformadas. No entanto, sua presença é indesejável em solos de base na construção civil, já que a presença de água leva ao inchamento, podendo dobrar de volume a argila seca, o que pode causar danos em uma estrutura predial e, até mesmo, o desmoronamento. Em uma formulação cerâmica a utilização da bentonita requer muito cuidado, normalmente seu teor é baixo (~1%).

Illitas. Outro grupo de argilominerais com estrutura (2:1) semelhante àquela da montmorilonita é o das illitas $((\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})])$. A diferença está na maior substituição do silício por alumínio nas folhas tetraédricas, gerando um maior desequilíbrio elétrico na camada, o qual deve ser compensado/neutralizado pela introdução do cátion potássio, de modo a tornar as ligações entre as camadas mais fortes. Como consequência, as argilas ílíticas não se expandem como as argilas bentoníticas. Nas folhas octaédricas, embora o cátion predominante seja o alumínio, cátions de magnésio e ferro podem estar presentes. Entre as camadas, além de potássio, pode haver água. Ressalva-se que os íons potássio entre camadas (Figura 2.3) não estão disponíveis para troca – são fixos. Somente os íons potássio nas superfícies externas podem ser trocados por outros cátions. As illitas ocorrem misturadas a outros argilominerais em argilas como os Taguás, geralmente de coloração avermelhada ou amarelada. A presença de illita indica maior plasticidade em relação às argilas cauliniticas.

Os argilominerais. De modo geral, argilominerais apresentam o hábito achatado ou em lâminas, são moles, de densidade relativamente baixa e clivagem distinta. Essas características peculiares derivam de sua estrutura formada pela folha tetraédrica de silício-oxigênio e pela folha octaédrica de alumínio-oxigênio ou magnésio-oxigênio. Os argilominerais descritos aqui são aqueles mais conhecidos e de uso corrente. A Figura 2.3 ilustra a estrutura 1:1, presente nos caulins; a estrutura 2:1, presente nas argilas ílíticas e montmoriloníticas; e a estrutura 2:1:1, presente nas cloritas.



Fonte: Adaptada de Carty e Senapaty (1998) e Reed (1995).

FIGURA 2.3 Desenho esquemático das estruturas das camadas dos argilominerais, mostrando os espaçamentos entre camadas (em Angstroms): caulinita, haloisita e clorita.

Os argilominerais são formados, portanto, pela combinação dessas diferentes estruturas em folha e pela substituição isomórfica dos principais cátions formadores – Si^{4+} , Al^{3+} e Mg^{2+} – por outros cátions. A substituição nos sítios tetraédricos é limitada e o Si^{4+} é ocasionalmente substituído por Al^{3+} e Fe^{3+} . Já nos sítios octaédricos, o Al^{3+} e o Mg^{2+} são mais comumente substituídos por Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Ni^{2+} ou Cr^{3+} . Em cada unidade octaédrica existem três sítios catiônicos. Os argilominerais que têm dois dos três sítios ocupados por Al^{3+} ou outros cátions são denominados dioctaédricos, mas quando os três sítios são ocupados por Mg^{2+} ou outros cátions, os argilominerais são referidos como triocatóedricos (Sinton, 2006).

Em algumas argilas o íon hidroxila pode ser substituído por F^- , de modo que essas argilas devem ser evitadas (Sinton, 2006). O flúor é convertido em fluoreto de hidrogênio (HF) durante o processo de queima, com graves consequências: o HF, além de ser um gás tóxico, reage com quase todos os materiais, levando à corrosão de partes metálicas e acelera a degradação dos refratários (Che, 2002).

As diferenças apresentadas nos argilominerais, tanto na composição química quanto na estrutura cristalina, mostram como são complexos esses materiais. Esse fato explica, em parte, a dificuldade de trabalhar com argilas no processamento cerâmico. Muitos dos problemas encontrados durante a conformação, a secagem e a queima, bem como os defeitos presentes nos produtos, são a consequência de pequenas variações na granulometria, na composição e na mineralogia das matérias-primas argilosas. Gostaríamos de chamar a atenção ao leitor a importância de avaliar bem as propriedades das argilas, o que também depende de uma boa caracterização e precisão das análises. As principais técnicas analíticas são abordadas no Capítulo 12.

A cor das argilas

Por que encontramos argilas com as mais variadas cores, desde o branco até o preto, passando pelo cinza, castanho, amarelo, vermelho e roxo?

As argilas são rochas sedimentares formadas há milhões de anos por meio de processos complexos que vão desde a forma como as rochas foram destruídas, o agente de transporte, a distância e o tempo de transporte, as condições do ambiente de deposição, até as condições climáticas que agiram ao longo de toda a história dos sedimentos. Desse modo, as cores das argilas podem ter diferentes origens, o que torna a explicação bastante difícil. Contudo, de um modo geral:

- A cor branca da argila indica a ausência de compostos de ferro, manganês e titânio ou de matéria orgânica;
- As cores cinza e preta estão relacionadas à presença de matéria orgânica. Às vezes, a presença de manganês imprime a cor preta. Nessa mesma linha, eventualmente, a combinação de óxidos ferroso e férrico forma a magnetita, que produz, nas argilas, uma cor cinza ou preta;
- As tonalidades do vermelho e do amarelo estão relacionadas à presença de óxidos e hidróxidos de ferro;
- A cor roxa de algumas argilas, embora de origem não muito bem esclarecida, parece estar relacionada aos teores e às relações dos óxidos de manganês e ferro nelas contidos;
- A cor verde de certas argilas, na maior parte dos casos, é atribuída a compostos de ferro na forma reduzida ou à presença de compostos de cobre.

Propriedades das argilas

As aplicações industriais das argilas e caulins estão assentadas fundamentalmente nas suas propriedades físico-químicas, as quais devem estar descritas no *data sheet* dos materiais comercializados. As principais propriedades são:

- Composição química e mineralógica;
- Granulometria com tamanho de partícula inferior a $2\ \mu\text{m}$ e área específica ou área superficial, expressa em m^2/g (a caulinita varia de 12 a $50\ \text{m}^2/\text{g}$ e a montmorilonita de 80 a $300\ \text{m}^2/\text{g}$);
- Plasticidade em presença de água;

- Retração de secagem e de queima (dependem da área superficial e da distribuição granulométrica);
- Capacidade de Troca de Cátions (CTC), expressa em meq/100g (na caulinita é de 3 a 5, na montmorilonita de 80 a 200);
- Capacidade de absorção, hidratação e inchamento;
- Resistência mecânica à flexão;
- Tixotropia, viscosidade da barbotina e comportamento na colagem;
- Cor de queima;
- Comportamento térmico e refratariedade (cone pirométrico equivalente).

2.1.1.2 Caulins

Os caulins são rochas sedimentares cujo argilomineral predominante é a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e, por vezes, a haloisita ($(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$). Apresentam ainda pequenas quantidades de outros argilominerais e baixo teor de impurezas, como quartzo (SiO_2), ilmenita (FeTiO_3), rutilo (TiO_2) e hematita (Fe_2O_3). Quando encontrados no lugar em que se formaram e misturados com detritos da rocha-mãe, são denominados primários ou residuais. Quando sofreram algum tipo de transporte (água, vento, geleira) até o local de deposição, são denominados secundários. Geralmente, os caulins secundários são mais limpos e melhor classificados do que os primários. Os caulins geralmente têm uma granulometria mais grossa do que a das argilas *ball clay*, são menos plásticos, queimam mais branco, mas são mais refratários.



FIGURA 2.4 Micrografia eletrônica de transmissão (MET) de caulim haloisítico. A estrutura tubular da haloisita pode ser vista no centro da imagem.

Além da caulinita e da haloisita, já referidas, no grupo da caulinita – minerais dioctaédricos – estão a dickita e a nacrita. Todos são polimorfos, portanto, com a mesma composição química e diferentes estruturas atômicas, diferindo principalmente na forma como as camadas estão empilhadas. A estrutura da haloisita é a que mais se diferencia das demais, já que seu empilhamento aleatório permite a incorporação de água entre as camadas, favorecendo o aumento do plano basal de ~7 angstroms (típico dos outros três minerais) a 10 angstroms (Figura 2.3). Normalmente, a partícula de haloisita se apresenta na forma tubular, como representada na Figura 2.4. Já uma partícula de caulinita é fina e plana e tem a forma de uma plaqueta hexagonal, também mostrada na Figura 2.4. Belas imagens de partículas de diversos argilominerais podem ser vistas nos *websites* do Mineralogical Society (2021), da Webmineral (2021) e do Museu Heinz Ebert (2021).

2.1.2 Matérias-primas não plásticas

As matérias-primas não plásticas mais empregadas na formulação de massas cerâmicas são os feldspatos, o quartzo, os carbonatos, a wollastonita e o talco. Além de reduzirem a plasticidade da massa, devido à baixa afinidade pela água e à forma e ao tamanho de suas partículas, bem maiores do que a das argilas, essas matérias-primas proporcionam à massa ou à peça cerâmica a verde uma série de propriedades:

- Melhoram a distribuição granulométrica e, em consequência, o empacotamento das partículas;
- Promovem o escorrimento uniforme devido à forma das partículas, que, ao invés de lamelares, como as argilas, são granulares;
- Aumentam o tamanho dos poros, formando canais capilares de maior diâmetro que, por sua vez, aumentam a permeabilidade da peça cerâmica, facilitando a secagem;
- Ao reduzir a plasticidade, diminuem a retração e os consequentes riscos de deformações e quebras na fase de secagem;
- Diminuem o tempo de secagem da peça cerâmica;
- Na etapa de pré-queima, devido à maior permeabilidade que conferem à peça, facilitam a expulsão dos gases e vapores – liberados pelas transformações químicas – e o acesso do oxigênio do ar de combustão ao interior da peça, o que ajuda a eliminar o carbono ($C + O_2 \rightarrow CO/CO_2$);
- Proporcionam uma série de óxidos que irão reagir com os demais componentes da massa, na fase de queima, proporcionando ao produto acabado uma série de propriedades.

2.1.2.1 Feldspatos

Os feldspatos são aluminossilicatos de sódio, potássio, cálcio e bário pertencentes à família dos tectossilicatos (arranjos em estruturas tridimensionais). Em sua estrutura, boa parte dos átomos de silício estão substituídos por átomos de alumínio, de modo a captar íons alcalinos e/ou alcalinoterrosos para refazer a neutralidade elétrica.

Os feldspatos são o grupo mineralógico mais abundante na crosta terrestre, chegando a constituir mais de 50% de algumas rochas, nas quais se apresentam misturados com quartzo e micas. São formados a partir de magmas ricos em álcalis. Os feldspatos podem ser encontrados em granitos, pegmatitos, aplitos, rochas eruptivas leucocráticas, rochas à base de nefelina, entre outras. O feldspato é virtualmente o componente primário de todas as rochas (Sinton, 2006).

Embora os feldspatos sejam um dos minerais mais abundantes, apenas um pequeno número de depósitos é apropriado à exploração para consumo na indústria cerâmica. Isso é resultado da intensa ocorrência de feldspatos em rochas de granulação média ou fina, às vezes com contaminação por ferro, inviabilizando seu aproveitamento para uso industrial (Moraes, 1996). Por conseguinte, a principal fonte de extração para a obtenção de feldspatos são os pegmatitos (são rochas ígneas de granulação grosseira), dos quais é possível extrair com relativa facilidade um material de qualidade suficiente para atender aos requisitos necessários para uso em cerâmica. Os principais minerais que constituem os pegmatitos são o ortoclásio, o microclínio, a albita, o quartzo, a mica e, algumas vezes, em várias composições, o plagioclásio.

Os arcóseos eventualmente podem substituir os feldspatos. Arcóseo é uma rocha sedimentar detrítica com partículas de tamanho de areia, contendo 25% ou mais de feldspato potássico, e com alto teor de sílica e menos de 20% de argila, sericita e clorita (Ebert, 2021). Na indústria, utilizam-se preferencialmente areias feldspáticas, que podem ser usadas para cerâmicas brancas, desde que isentas de pigmentos corantes, como óxidos de ferro e outros contaminantes semelhantes. O percentual de feldspato em rochas ígneas pode chegar a mais de 85%, mas em areias feldspáticas fica em torno de 20 a 40% (Klein, 2001). Além dos arcóseos, outras rochas também são ocasionalmente utilizadas como fonte de álcalis e sílica (em geral para o grês), por exemplo, o filito,

após passar por algumas etapas de processamento.

Os feldspatos são raramente encontrados puros, visto que os íons alcalinos têm dimensões muito próximas e podem se intercambiar, dando origem a soluções sólidas, isto é, cristais mistos. Assim, o feldspato potássico sempre contém certa quantidade de feldspato sódico. A fórmula geral dos feldspatos é AT_4O_8 , onde A é o íon alcalino ou alcalinoterroso e T = Al + Si (em razão de 1:1 ou 1:2). Em função do cátion A e da relação Si/Al, os feldspatos são divididos em três grupos:

- Feldspatos alcalinos (A = Na, K, Al/Si = 1/3)
- Plagioclásios (A=Na, Ca, Al/Si entre 1/3 e 1)
- Feldspatos pesados (A = K, Ba, Al/Si entre 1/3 e 1)

Os denominados feldspatos pesados, como a hialofana $((K,Ba)(Al,Si)_2Si_2O_8)$ e a celsiana $(BaAl_2Si_2O_8)$, são bastante raros. Já os feldspatos mais comuns são soluções sólidas de ortoclásio, albita e anortita, as quais, colocadas nos vértices do diagrama de fases triangular (Figura 2.5), expressam todas as composições possíveis dos feldspatos.

Como pode ser visto na Figura 2.5, há um amplo espaço devido à limitada solução sólida que ocorre entre os feldspatos potássico e cálcico, não existindo nenhum sólido nessa região que tenha em sua composição uma mistura desses minerais.



Fonte: Baseada em Klein e Hurlbut, 1993.

FIGURA 2.5 Composição dos feldspatos com base no diagrama Ortoclásio – Albita – Anortita.

Os feldspatos alcalinos têm uma composição química em geral de $(K, Na)AlSi_3O_8$. Eles são subdivididos de acordo com a predominância molar de potássio ou sódio, em:

- K – feldspato ($K > Na$). Referente aos grupos de sanidina, ortoclásio, microclínio e adularia.
- Na – feldspato ($Na > K$). Em que pertencem a monoalbita, a albita de alta temperatura, o anortoclásio e a albita de baixa temperatura. O anortoclásio tem de 60 a 90% do componente albita.

Todas essas variantes podem ser também divididas de acordo com a estrutura cristalina e o padrão cristalográfico em monoclinio (sanidina, ortoclásio, adularia, monoalbita) e triclinico (microclínio, albita de alta, anortoclásio, albita de baixa).

Portanto, a série é compreendida entre o feldspato de potássio, ou ortoclásio ($KAlSi_3O_8$), e o feldspato de sódio, ou albita ($NaAlSi_3O_8$), que são os termos finais da série que engloba os feldspatos alcalinos (Figura 2.5). De modo geral, os minerais com menos de 10% de potássio são considerados sódicos ou simplesmente albitas. A

razão K_2O/Na_2O determinará diversas propriedades dos feldspatos, como a temperatura de fusão, o intervalo de vitrificação, a viscosidade da fase vítrea, entre outras.

Na base do diagrama (Figura 2.5), há também uma série contínua de soluções sólidas entre os extremos albita ($NaAlSi_3O_8$) e anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), denominada "plagioclásios". Do mais rico em cálcio ao mais rico em sódio, tem-se: anortita, bytownita, labradorita, andesina, oligoclásio e albita.

Por último, cabe mencionar um grupo de minerais utilizados como fundentes com composição similar à dos feldspatos. São denominados "feldspatoides" e têm menor teor de sílica e maior quantidade de álcalis do que os feldspatos. Dentre eles, estão a leucita ($KAlSi_2O_6$) e a nefelina $Na_3(Na,K)(Al_4Si_4O_{16})$, os quais têm aplicação na indústria cerâmica por sua forte ação fundente. O sienito nefelínico é uma rocha rica em nefelina que vem substituindo os feldspatos em diversas formulações de corpos cerâmicos, reduzindo a temperatura de queima e aumentando o teor de íons alcalinos na fase vítrea. O sienito nefelínico é composto pelos minerais nefelina, albita e microclínio e possui uma elevada razão álcali:sílica (4:9), bem maior que a dos feldspatos (1:6), mas a razão álcali:alumina para feldspatos e o sienito nefelínico é similar (Carty, 1998).

Os feldspatos alcalinos são amplamente utilizados em cerâmicas com uma granulometria bastante fina, abaixo de 0,09 mm ou de 0,075 mm, após moagem. Os plagioclásios ricos em cálcio eram pouco utilizados devido ao seu ponto de fusão mais elevado e principalmente quando provenientes de fontes com consideráveis teores de ferro e titânio. Nas últimas décadas, a indústria passou a utilizar feldspatos cálcicos (beneficiados) misturados com feldspatos alcalinos, alcançando baixos pontos de fundência, o que se tornou uma opção atrativa tanto técnica quanto economicamente.

O principal uso dos feldspatos é como fundente, podendo ser utilizados em diversas proporções, dependendo do tipo de material produzido. São os principais fornecedores de álcalis a diversos produtos e, além das louças, são utilizados em cerâmica sanitária, revestimentos, porcelana elétrica, vidros (nestes, a soda barrilha é o principal fundente) e esmaltes. Nas cerâmicas de mesa, o feldspato é geralmente utilizado na proporção de 15 a 30% na composição do corpo e pode variar de 30 a 50% em esmaltes não-fritados (Sinton, 2006).

Os feldspatos agem no corpo a verde, seco e levemente queimado como um auxiliar na formação do "esqueleto". Sua presença facilita a secagem de maneira similar ao quartzo (ou outro material não plástico). Nos corpos queimados, causam uma forte retração no intervalo de temperatura de 1140°C a 1350°C devido à vitrificação e fusão. O líquido formado, agindo por capilaridade, aproxima as demais partículas, o que explica a retração do corpo. Entretanto, dependendo do teor de álcalis, a viscosidade do líquido deve ser suficientemente elevada para impedir a deformação da peça, inclusive em porcelanas duras, que são queimadas em 1410°C a 1435°C (Konta, 1981).

O feldspato potássico confere à fase vítrea uma maior viscosidade, uma maior resistência à deformação pirolástica do produto e uma maior translucidez, comparando-se com o feldspato sódico (Sinton, 2006). O feldspato sódico permite uma menor temperatura de queima, mas em um menor intervalo de queima (Llorens, 2000). Assim sendo, em produtos de maior temperatura de queima, como as porcelanas, é utilizado majoritariamente o feldspato potássico.

O tamanho de partícula e a distribuição de tamanho de partículas têm uma influência substancial na fusão e na translucidez. Quanto menor a granulometria, menor será a temperatura de fusão dos feldspatos e menor a temperatura de vitrificação da peça. A maior quantidade de fase amorfa aumenta a translucidez. A presença de óxido de cálcio e outros compostos podem alterar significativamente as propriedades de fundência de um feldspato e também o comportamento da viscosidade da fase vítrea.

2.1.2.2 Quartzo (sílica)

A sílica (SiO_2) é o óxido mais difundido na natureza, onde se encontra combinada com outros óxidos, formando os silicatos, ou sob a forma livre, quando é denominada simplesmente quartzo. A sílica é um mineral de amplo emprego na construção civil, na siderurgia e metalurgia e na indústria cerâmica, podendo ser considerado o material mais importante na manufatura dos vidros e um dos mais importantes na produção dos esmaltes e das cerâmicas tradicionais.

A sílica se encontra sob a forma cristalina de quartzo, tridimita e cristobalita em pressão atmosférica. A tridimita e a cristobalita são metaestáveis em condição ambiente, sendo raramente encontradas em depósitos naturais. A forma termodinamicamente estável e mais comum é a do quartzo, que é o principal constituinte de muitas rochas ígneas, metamórficas e sedimentares e também é encontrado como um mineral acessório e como um mineral secundário em veios e depósitos metassomáticos (Deer, 2013).

O quartzo é principalmente extraído de depósitos de areias, mas também de outras rochas, como arenitos, quartzitos e pegmatitos. Comercialmente, chama-se a sílica de areia, quartzo, sílex ou farinha de sílica, esta quando o material é finamente moído. Além das fontes citadas, a sílica pode ser encontrada nas formas microcristalina (criptocristalina) e amorfa, por exemplo, calcedônia e opala, comumente associadas e presentes em rochas sedimentares como diatomito e chert (Sinton, 2006; Ebert, 2021). São muito conhecidas as variedades cristalinas como quartzo hialino, ametista, citrino, quartzo leitoso, esfumaçado, etc., os quais, assim como a calcedônia, o sílex, a ágata e o jaspe, são principalmente utilizadas como materiais ornamentais. A ampla gama de cores exibida por quartzos como ametista, citrino e quartzo esfumaçado são atribuídos de várias maneiras a micro-inclusões, conteúdo de elementos traços e "centros de cores" (Deer, 2013).

O arenito é a rocha sedimentar consolidada formada pela aglomeração de grãos de areia quartzosa, e o quartzito é a rocha de composição semelhante, mas que sofreu metamorfismo (ação de altas temperaturas e pressões). Podem ser também uma boa fonte de quartzo para uso na indústria, necessitando maior gasto em britagem e moagem do que as areias. As conformações clásticas, como cascalhos, seixos, além do arenito e do quartzito, são formadas principalmente de quartzo.

A sílica hidratada tem na opala a variedade mais pura e sob esta forma é encontrada no sílex e no diatomito. Esse, também denominado de terra diatomácea, é um material pulverulento, muito leve, formado de minúsculas frústulas silicosas de algumas diatomáceas (são restos microscópicos das carapaças de algas). Esses materiais são raramente utilizados como fonte de matéria-prima para materiais cerâmicos, mas encontram diversos usos, de filtros a catalisadores e farmácias (CPRM, 2021).

A título de curiosidade, ressalva-se que a sílica amorfa ou vidro de sílica ocorre naturalmente sempre que o material cristalino tiver sofrido aquecimento, chegando à fusão no processo geológico e formando um líquido de alta viscosidade, que não chega a cristalizar no rápido arrefecimento e solidificação do magma. Porém, os vidros vulcânicos não são utilizados como fonte de matéria-prima para materiais cerâmicos, apresentando valor comercial como peça decorativa, sendo a obsidiana o vidro vulcânico mais conhecido.

As areias ricas em quartzo ou quartzosas são, portanto, a principal fonte para a indústria cerâmica, apresentando-se naturalmente em partículas de 1 a 0,1 mm. Cerca de 75% da sílica brasileira vem de depósitos de areia no estado de São Paulo (Motta, 2002). Por serem produtos da desagregação de rochas, formando grandes concentrações naturais (areias), apresentam partículas com características diversas que podem variar tanto na composição química quanto nas propriedades físicas, como a densidade e a dilatação térmica. Todavia, como em cerâmicas brancas normalmente são utilizados diâmetros de partículas muito pequenos ($< 45\mu\text{m}$), essas heterogeneidades geralmente são de pouca importância no processamento cerâmico.

As modificações estruturais que os polimorfos da sílica sofrem no aquecimento e no resfriamento são muito importantes para cerâmica. O esquema na Figura 2.6 mostra as transformações e os intervalos de temperatura em que os polimorfos são estáveis.

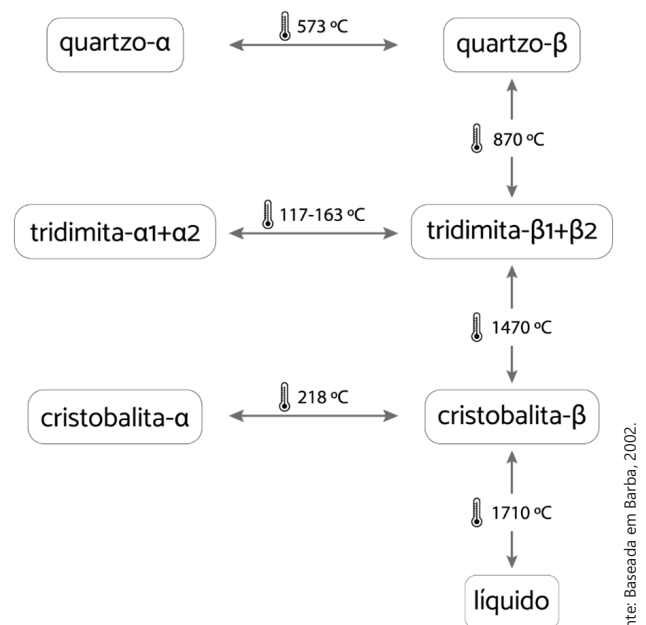


FIGURA 2.6 Polimorfismo da sílica a pressão atmosférica.

As reações do quartzo em tridimita e da tridimita em cristobalita são denominadas de “conversão” ou “reconstrutivas” e são reversíveis. Já as transformações α e β são denominadas reações de “inversão” e também são reversíveis, mas de um modo bem mais fácil que o das primeiras.

A maior desvantagem dos produtos de sílica vem de suas variações polimórficas durante o processamento. As transformações de inversão são mais severas do que as transformações reconstrutivas porque acontecem mais rapidamente e são acompanhadas de acentuadas variações de volume. Tensões violentas são geradas na queima e ocorrerá o esboroamento (ou fissuramento) se não forem tomados cuidados especiais (van Vlack, 1973). Em geral, a taxa de queima deve ser reduzida e/ou cria-se um patamar na faixa de temperatura de transformação do quartzo. O mesmo deve ser feito no resfriamento das peças, etapa em que, via de regra, a transformação é mais crítica e pode levar à perda de parte da produção.

Como dito, a presença do quartzo influencia as propriedades do corpo a verde e, conseqüentemente, as propriedades do corpo queimado. Como todo material não plástico, o quartzo agirá na massa como carga – também designado no jargão industrial como “emagrecedor” –, reduzindo o tempo de secagem, pois facilita a saída da água, já que é utilizado em maior granulometria e tem uma menor atração pela água do que os minerais das argilas. De tal modo, além da redução da plasticidade da massa, ocorre uma diminuição da retração de secagem, uma vez que suas partículas ajudam a criar uma rede de contatos interparticulares.

A dissolução do quartzo na queima é de grande importância para a qualidade de produtos que são queimados em elevadas temperaturas, como as porcelanas. A sílica ao se dissolver aumenta a viscosidade da fase líquida, aumentando sua tenacidade. À medida que a temperatura aumenta, a viscosidade decresce, mas isso é compensado pelo acréscimo de sílica dissolvida, permitindo que a porcelana tenha um amplo intervalo de queima e que as peças não deformem facilmente. A taxa de dissolução é fortemente influenciada pelo diâmetro de partícula, pela temperatura e pela composição química da fase vítrea (Schüller, 1979).

Na análise da resistência mecânica, Mattyasovszky-Zsolnay (1957) relata que grãos de quartzo maiores que 30 μm trincam devido às transformações cristalinas, enfraquecendo a peça, e que a resistência mecânica atinge o máximo, quando o raio de grão de quartzo é aproximadamente três vezes a espessura da camada de sílica dissolvida que o envolve. Ao mesmo tempo, a inversão de quartzo- β a quartzo- α , no resfriamento, pode gerar tensões capazes de trincar a própria matriz (Warshaw, 1967). Vários autores confirmam que o quartzo aumenta a resistência mecânica quando adicionado na granulometria entre 10-30 μm . A resistência mecânica é uma relação da quantidade de quartzo residual – a quantidade de partículas deve ser suficiente para impedir ou dificultar a propagação de trincas –, e da granulometria inicial do quartzo: se muito grosseira pode formar trincas em voltas das partículas, e se muito fina, dissolve-se em excesso, reduzindo a quantidade final de partículas. Portanto, há uma relação entre a quantidade de quartzo e a resistência de porcelanas de base de quartzo, alcançando a maior resistência em corpos contendo partículas de quartzo de 26 μm (Carty, 2002). A seleção de uma fração de tamanho de partículas mostrou ser a chave à tenacificação de uma cerâmica triaxial (Bragança, 2006). Mais detalhes sobre a resistência mecânica, a queima e a microestrutura formada serão abordados no Capítulo 6.

Outro fator significativo é o elevado coeficiente de expansão térmica do quartzo (aproximadamente $150 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), capaz de aumentar o coeficiente de expansão térmica do corpo cerâmico. Isso permite que o esmalte vítreo fundido na superfície da peça venha a resfriar em compressão suave, devido a seu coeficiente de expansão térmica mais baixo que o do corpo. A superfície do esmalte sob compressão, nas louças em geral, aumenta a resistência mecânica, a resistência ao desgaste e previne o aparecimento de trincas na cobertura vítrea (Heaney, 1994).

A quantidade de quartzo adicionado na formulação do corpo cerâmico varia de 10 a 40%, dependendo também da quantidade de quartzo naturalmente presente nas outras matérias-primas. Na formulação de esmaltes, é utilizada a farinha de sílica em quantidade de 25 a 45%, de modo a aumentar a viscosidade e a durabilidade e reduzir a expansão térmica (Sinton, 2006). Nesse caso, a fusão do esmalte leva à formação da sílica amorfa, um composto de baixo coeficiente de expansão térmica.

Em resumo, as vantagens da utilização de quartzo são:

- Redução do custo: é a matéria-prima de menor preço do triaxial cerâmico;

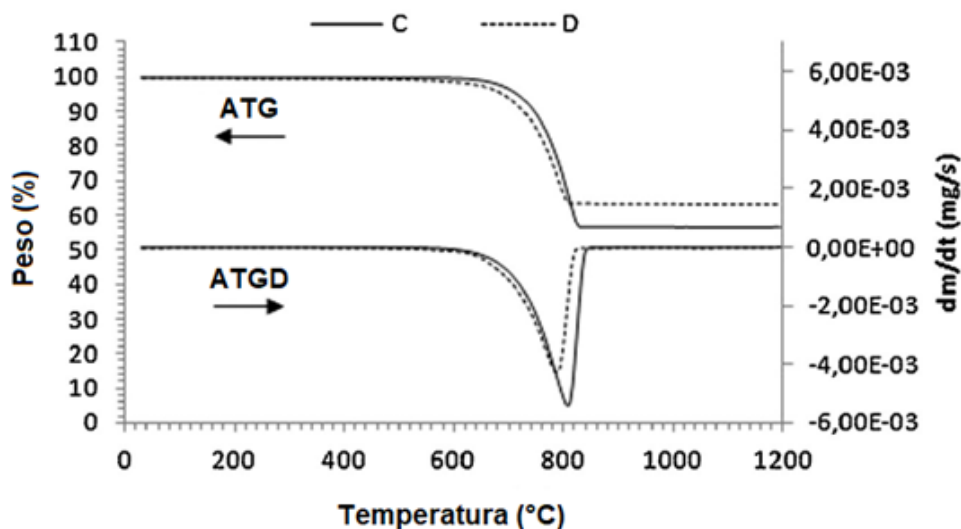
- Formação da estrutura do corpo a verde e seco, reduzindo a retração e facilitando a secagem;
- Aumento da estabilidade dimensional durante a queima;
- Aumento da resistência mecânica e tenacidade à fratura das peças queimadas;
- Facilita o acerto da expansão térmica ou acordo corpo-esmalte.

Porém, para essas vantagens serem efetivas é preciso que o uso do quartzo obedeça certos cuidados:

- Correto planejamento da curva de queima, especialmente da taxa de resfriamento;
- Granulometria adequada;
- Pureza.

2.1.2.3 Carbonatos

As rochas sedimentares carbonatadas são denominadas calcários calcíticos, quando são compostas basicamente por calcita (CaCO_3), e calcários dolomíticos (ou dolomito), quando constituídas por calcita e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Além de abundantes e espalhadas por toda a superfície terrestre, seja nas formas sedimentar ou metamórfica, as rochas carbonatadas possuem um largo emprego na agricultura, nas indústrias química e alimentícias e nas indústrias do vidro e da cerâmica, fornecendo os óxidos CaO e MgO . A magnesita (MgCO_3), no entanto, é raramente utilizada. Na Figura 2.7, observa-se que os calcários calcíticos e dolomíticos apresentam comportamentos distintos na queima, mas ambos perdem aproximadamente 40% do peso em CO_2 .

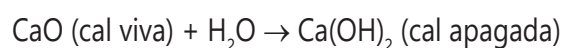


Fonte: Souza, 2013.

FIGURA 2.7 Análise termogravimétrica (ATG) e análise termogravimétrica diferencial (ATGD) de um calcário calcítico (C) e um dolomítico (D).

Calcários são muito utilizados na formulação de faianças, auxiliando na fundência da massa e formando fases estáveis de silicatos e aluminossilicatos de cálcio e/ou de magnésio. Influenciam a expansão térmica do corpo, conforme a quantidade empregada e a temperatura de queima. Ressalva-se que o coeficiente de expansão térmica linear pode variar conforme a faixa de temperatura analisada no produto queimado (Marino, 2000).

A quantidade de calcário usada em uma formulação é limitada devido à geração de dióxido de carbono na queima, o que pode levar a defeitos, como poros, bolhas e até mesmo furo em esmalte. A utilização requer cuidados também com as impurezas e com a granulometria, a qual deve ser fina o suficiente para permitir a completa decarbonatação na queima. O óxido de cálcio não pode restar livre no produto, pois sua pronta hidratação leva ao aumento de volume da partícula e provável fissuramento do corpo. A reação da cal com água é bastante conhecida:



O calcário calcítico é utilizado como fornecedor de óxido de cálcio em esmaltes, sendo de custo bem menor ao da wollastonita. O uso da dolomita é mais complexo em esmaltes do que o carbonato de cálcio (Eppler, 2005), precisando de mais cuidados com a descarbonatação e com as impurezas presentes.

2.1.2.4 Talco

O talco é um filossilicato de magnésio hidratado ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), com aplicações industriais na cerâmica, na cosmética, na farmácia, em tintas, em borrachas, em papel, etc. É um mineral suave ao tato, untuoso e macio, com uma coloração que vai do branco acinzentado ao verde-pálido e rosado. Apresenta-se sob as formas fibrosa ou folheada, laminar, acicular e granular, e é acompanhado de impurezas que restringem sua aplicação *in natura*, sendo necessário submetê-lo a processos mineralúrgicos a fim de melhorar suas qualidades. Na indústria cerâmica, utiliza-se um produto de talco com pelo menos 95% em peso do mineral, com granulometria abaixo de 40 μm , preferencialmente na forma de talco tremolítico não escamado, o que é importante para evitar a laminação durante o processo de queima da massa cerâmica (Andrade, 2005). Nos EUA o talco tremolítico (partículas fibrosas) é muito utilizado em massas de azulejos (Pontes, 2005). A wollastonita pode ser utilizada para melhorar a prensagem e aumentar a permeabilidade do corpo, quando o talco de partículas lamelares é utilizado. Rochas (de talco) tremolíticas e cloríticas não têm o grau de hidrofobicidade do talco puro, algo muito importante no processamento cerâmico (Sinton, 2006).

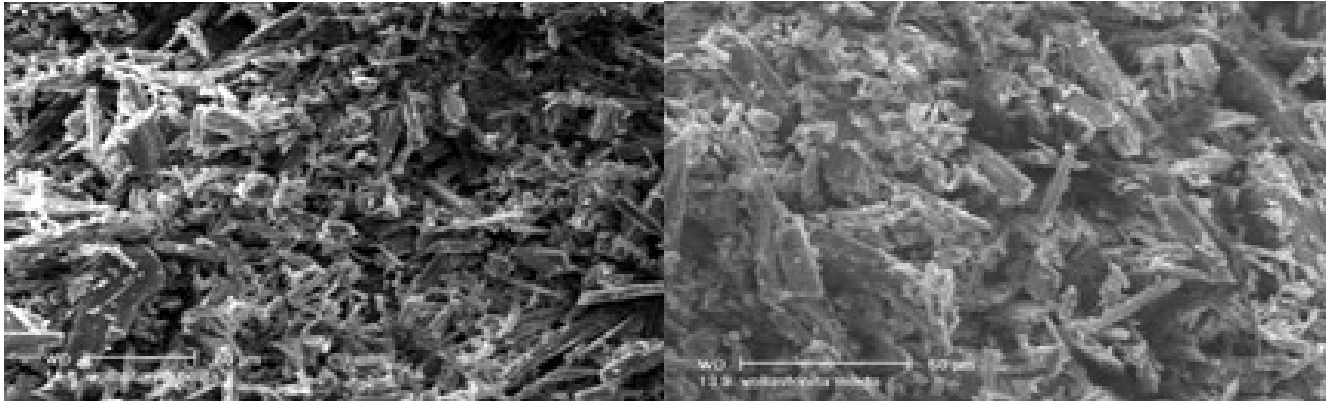
A esteatita é uma variedade de rocha talcosa mais dura e compacta, bastante empregada na indústria cerâmica. A denominada pedra de talco ou pedra-sabão, muito conhecida por seu uso em artesanato, é mais impura que a esteatita. Peças de rara beleza foram esculpidas com esse material pelo afamado artista mineiro Aleijadinho.

No aquecimento, o talco perde água em temperaturas de $\sim 900^\circ C$ e em temperaturas mais elevadas inicia sua transformação em esteatita ($MgSiO_3$), que é a fase principal dos isolantes térmicos e elétricos de esteatita. Porém, em uma massa cerâmica, outras fases são formadas, devido à presença de óxidos fundentes e do óxido de alumínio. O uso de talco em uma formulação depende da temperatura de queima, do corpo ou de esmaltes, pois a água de hidratação pode permanecer até cerca de $1100^\circ C$ (Eppler, 2005), mas não causa problemas para produtos de maior temperatura de queima.

O talco fornece o óxido de magnésio (MgO) à massa cerâmica, o qual atua como um fundente enérgico ao se combinar com as outras matérias-primas, assim como ocorre com o óxido de cálcio (CaO). O talco é importante na produção de louças de forno e fogão, pois forma a cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$), responsável pela redução do coeficiente de expansão térmica do corpo, o que aumenta a resistência às variações de temperatura (choque térmico). A temperatura de queima dessas louças é alta, sendo difícil o acordo dilatométrico com os esmaltes, em razão do baixo coeficiente do corpo (Rado, 1988).

2.1.2.5 Wollastonita

É um silicato de cálcio ($CaSiO_3$) de cristais aciculares ou do tipo "agulhas" muito usado na indústria cerâmica tanto na massa cerâmica quanto nos esmaltes. Atua como fundente auxiliar, em substituição ao talco e/ou calcário, fornecendo cálcio à composição, com a importante vantagem de não gerar gases ou vapor na queima. Na moagem, como a wollastonita apresenta clivagem perpendicular ao eixo do cristal, é necessário um processo especial para reter a alta razão de aspecto das partículas (Sinton, 2006). Esse formato peculiar de partícula propicia uma maior resistência a verde e facilita a prensagem e a compactação. A Figura 2.8 mostra a alteração da morfologia das partículas após processo em moinho de bolas, tornando-se mais esféricas.

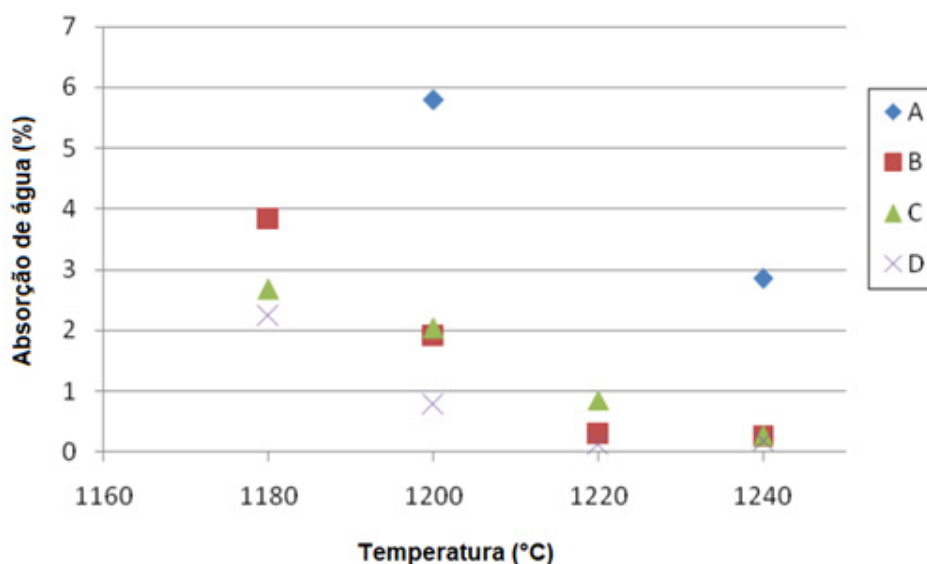


Fonte: Lengler, 2006.

FIGURA 2.8 Morfologia dos grãos de wollastonita antes (esquerda) e após (direita) serem submetidos ao processo de moagem.

O uso de wollastonita é conhecido na indústria de revestimento por eliminar o problema de expansão por umidade, que pode levar ao defeito *crazing* ou "fissuras" nos esmaltes, especialmente em produtos com o corpo poroso (faianças). Para produtos prensados, a wollastonita aumenta a taxa de preenchimento da cavidade de prensagem, além de melhorar as características de prensagem, como já dito. Em esmaltes, o óxido de cálcio aumenta a alvura e o brilho, mas seu efeito fundente deve ser auxiliado pela presença de PbO, ZnO ou Na₂O, principalmente para esmaltes de menor temperatura de queima (Eppler, 2005).

A wollastonita pura sofre transformação de inversão à pseudowollastonita em 1120-1200°C e funde em 1540°C, mas a wollastonita comercial funde em ~1400°C, em razão da presença de impurezas minerais (Sinton, 2006). Portanto, o uso da wollastonita como fundente enérgico depende da reação do óxido de cálcio com a sílica, a alumina e os óxidos alcalinos. Por exemplo, há o eutético para a proporção de 25%CaO–60%SiO₂–15% Al₂O₃ em 1165°C (Shairer, 1957). A fundência em uma massa cerâmica é melhor explicada pela composição global da fase vítrea e sua proximidade ao eutético da composição total; entretanto, deve ser considerada também a presença de óxidos fundentes, mesmo se minoritários (Ballvé, 2010). A Figura 2.9 mostra o comportamento da wollastonita em relação a outros fundentes, mostrando que a mistura de óxidos pode aumentar a força de fundência.



Fonte: Bragança, 2012.

FIGURA 2.9 Variação da absorção de água em função da temperatura de queima. A: 80% argila + 20% K-feldspato. B: 80% argila + 10% K-feldspato + 10% wollastonita. C: 80% argila + 10% K-feldspato + 10% vidro sodo-cálcico. D: 80% argila + 10% K-feldspato + 5% wollastonita + 5% vidro sodo-cálcico.

2.1.2.6 Outras matérias-primas não plásticas

A indústria cerâmica está em constante evolução técnica, seja em equipamentos e processos, seja no uso/incorporação de novos materiais. Faremos aqui uma breve descrição de alguns materiais que são utilizados ou que podem ser utilizados em uma formulação, dependendo da quantidade empregada e do tipo de produto almejado.

Cinzas de carvão mineral

São os resíduos de combustão do carvão mineral nas centrais termoelétricas. As cinzas volantes são compostas de partículas muito finas de sílica, alumina, óxido de ferro, óxidos alcalinos e alcalinoterrosos e, por vezes, carvão incombusto e coque. Na massa cerâmica, atuam como o chamote, reduzindo a plasticidade e a retração de queima. Ressalva-se que, devido ao óxido de ferro, tendem a escurecer a massa e, em maiores temperaturas de queima, podem reagir com outras matérias-primas, perdendo, ao menos parcialmente, o efeito de chamote. As cinzas de fundo (*bottom ash*) têm a mesma composição das cinzas volantes, mas são mais grosseiras e menos reativas.

Escória de alto-forno

É um subproduto da indústria siderúrgica constituído principalmente de óxidos de silício (SiO_2), cálcio (CaO) e alumínio (Al_2O_3). Em sua mineralogia, predomina o quartzo, a cal e a hematita e fases minoritárias de silicatos e silicoaluminatos de potássio e sódio. Embora entrem na massa cerâmica como "inerte", em razão de sua composição podem reagir com os outros óxidos durante a queima, formando compostos mais complexos. Seu uso em cerâmica branca depende se a escória tiver um baixo teor de ferro, o que pode ser melhorado pela passagem em sistemas de separação magnética.

Chamote

A expressão "chamote", derivada do italiano, designa aqueles materiais que sofreram uma queima e são reutilizados na massa cerâmica. Após moagem, o chamote pode resultar de argila previamente queimada para essa finalidade ou do aproveitamento das quebras dos manufaturados. A composição do chamote depende do material que lhe deu origem. É importante assegurar-se que o chamote tenha sido queimado a uma temperatura igual ou superior àquela da queima da massa cerâmica em que será incorporado. Devido a sua estabilidade térmica e inércia química, o chamote proporciona à massa cerâmica um comportamento dilatométrico regular e uniforme num amplo intervalo de temperatura, conferindo ao manufaturado uma grande resistência às variações térmicas. Normalmente, seu uso facilita a secagem e até "salva" dos defeitos de secagem, devido à redução da retração e ao aumento da porosidade das peças conformadas.

O controle da distribuição granulométrica do chamote é extremamente importante com vistas à trabalhabilidade da massa cerâmica, à espessura da peça cerâmica ou à estabilidade da suspensão de barbotina.

Rochas Feldspáticas

Normalmente, os feldspatos só são introduzidos na massa cerâmica em estado puro para produtos de alta temperatura de queima, como as porcelanas duras. Para maior parte das louças, e em algumas formulações de porcelanas, são usadas rochas feldspáticas com reduzidos teores de óxidos de ferro, manganês ou titânio, bem como de micas. As rochas mais destacadas são:

- Aplito: é uma rocha ígnea plutônica ou intrusiva similar ao *granito*, mas de textura sacaroidal (aparência açucarada) e granulação muito fina, em geral com grãos de mesmo tamanho de ~1 mm, constituída quase inteiramente de quartzo e feldspato potássico;
- Sienito nefelínico: é uma rocha formada da mistura de nefelina, feldspato potássico, feldspato

sódico e outros minerais acessórios. Seu uso tem crescido nas últimas décadas, sendo muito comum em composições de porcelanatos, grês e porcelanas. Apresenta maior fundência que o feldspato, reduzindo a temperatura de gresificação. O teor relativamente baixo de sílica e alto em alumina faz com que seu uso seja atrativo na composição de esmaltes acetinados e mates (Eppler, 2005);

- Fonolito: são rochas ígneas vulcânicas alcalinas, caracterizadas pela presença de feldspatos e de feldspatóides e pela ausência de quartzo livre. Seu correspondente intrusivo é o feldspatoide sienito.
- Rochas com lítio (granitos pegmatíticos, aplitos e granitos litíferos): o espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) e a petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) são minerais de lítio muito usados na formulação da massa cerâmica e de esmaltes. Apresentam excelente fundência em misturas com outros aluminossilicatos, graças ao pequeno íon Li^+ que facilita a densificação por fluxo viscoso. Esses minerais proporcionam a vantagem de não modificar a tensão superficial da fase vítrea (Sinton, 2006), propiciando um amplo intervalo de queima (Ballvé, 2010).

As rochas feldspáticas podem apresentar uma considerável força de fundência. A Figura 2.10 mostra a comparação da fundência por meio do teste por cone de fusão, preparados manualmente e queimados a 1280°C , com taxa de aquecimento $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e 6 min de patamar na temperatura máxima.



FIGURA 2.10 Cones de fusão das composições 100% K-feldspato, 100% de albita e 100% de rocha com espodumênio.

Fonte: Bragança, 2010.

Cinza de ossos

É empregada na massa cerâmica para a porcelana denominada louça de ossos (*bone china*). O principal constituinte dos ossos é a hidroxiapatita ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), que se decompõe no aquecimento formando a cal (CaO) e o fosfato tricálcico- β ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) segundo a reação:



A porcelana de ossos possui cerca de 70% de fases cristalinas e 30% de fase vítrea, o que explica sua resistência elevada e alta translucidez. Sua composição química é única, propiciando a maior alvura entre todas as porcelanas. Antigamente, utilizava-se um pequeno percentual de cinza de ossos em uma massa, como fundente auxiliar.

Vidro moído

O vidro sodo-cálcico, comum em embalagem e vasilhames, destaca-se por ser um material que pode ser facilmente reciclado e que atua em uma massa cerâmica propiciando uma forte redução da temperatura de queima. Em face disso, deve ser utilizado em teor não muito elevado (5-10%), preferencialmente em misturas com feldspatos. Sua composição, em média, é de 72% SiO_2 , 14% Na_2O , 9% CaO , 2,5% MgO , 1,5% Al_2O_3 , 0,7% K_2O e baixos teores de óxido de ferro e outros óxidos. Requer certos cuidados no processamento cerâmico, principalmente na composição de barbotinas, em razão da dissolução lenta de alguns íons (Bragança, 2009). Uma boa revisão sobre o uso de pó de vidro e sua influência no processamento cerâmico pode ser encontrada no trabalho de Zimmer (2019), assim como uma investigação sobre o uso na porcelana de ossos (Carus, 2013).

2.2 MOAGEM: PARÂMETROS OPERACIONAIS E CONTROLE

2.2.1 Preparação das matérias-primas

Uma vez escolhidas as matérias-primas plásticas e não plásticas, realizada a formulação da massa cerâmica e executados os ensaios de laboratório e as provas semi-industriais, com as devidas correções e a obtenção dos parâmetros para o produto final, é chegado o momento do processo industrial propriamente dito.

De um modo geral, as matérias-primas da massa cerâmica, na maior parte dos casos, apresentam-se com granulometrias e durezas distintas e com eventuais contaminações. Isso torna necessário submetê-las a uma preparação prévia, seja nas instalações do fornecedor, seja junto à indústria cerâmica. De qualquer modo, as operações compreendem:

Matérias-primas plásticas: as argilas e os caulins ao serem extraídos das jazidas normalmente são submetidos às seguintes etapas, não necessariamente sequenciais:

- Sazonamento: as argilas e os caulins extraídos são dispostos em pilhas ao ar livre, onde, por um período mínimo de seis meses, ficam expostos à ação do intemperismo (calor, frio, umidade, etc.), que propicia o aumento da plasticidade e lixiviação de sais solúveis;
- Redução granulométrica: as argilas e os caulins sazonados são moídos em moinhos martelos, com abertura de grelha de 0,5 cm;
- Lavagem e peneiramento: as argilas e os caulins sazonados passam por um turbo-dissolutor e uma peneira de malha ABNT 80 (177 μm) para eliminar pedriscos e restos vegetais (argila São Simão, por exemplo) e para tornar o material mais homogêneo. Por vezes, o material passante na peneira, antes de cair no depósito, passa por uma grelha deferrizadora para eliminar impurezas ferromagnéticas.

Matérias-primas não plásticas: as mais utilizadas são o feldspato (e/ou feldspatóides), o quartzo, a dolomita ou a calcita e o chamote. Com exceção dessa última, que provém da própria indústria, as demais são fornecidas por mineradores.

A maior fonte de feldspatos são estruturas geológicas denominadas "pegmatitos", e a sua segunda maior fonte são as rochas graníticas de baixo teor de micas. O material extraído passa por uma moagem primária em moinho ou britador de mandíbulas e por uma moagem secundária em moinho cônico e/ou moinho de bolas. A seguir, o material é submetido ao peneiramento, que o separa em granulometrias que vão da malha ABNT 200 (75 μm) a ABNT 500 (25 μm). Em geral, a indústria cerâmica trabalha com malha ABNT 200.

O quartzo comumente provém de areais ou de veios de quartzo. No primeiro caso, as areias quartzosas são lavadas e classificadas por peneiramento em granulometrias de acordo com o uso (massa, esmalte ou fritta). No segundo caso, o material é submetido a uma moagem primária em moinho de mandíbulas e, depois, a uma moagem secundária em moinho cônico e/ou de bolas. A seguir, o material é peneirado e classificado. Independentemente da origem, a indústria cerâmica trabalha principalmente com a granulometria na malha ABNT 200 ou ABNT 325 (45 μm).

A dolomita e a calcita provém de rochas sedimentares ou de veios em rochas metamórficas dos quais são extraídas, moídas em moinhos de bolas e classificadas por peneiramento de acordo com o uso a ser dado. Esses materiais são usados em malha ABNT 200 ou menores.

Já o chamote, pode ser produzido de um material (como caulim) cru, seco e granulado que passa pela primeira queima, ou resulta do descarte de peças queimadas, estejam essas quebradas ou defeituosas. Devido à reduzida quantidade gerada, sua introdução na composição da massa é num percentual baixo (1 a 5%).

Os materiais não plásticos, geralmente fornecidos em “big bags”, ao serem recebidos no estabelecimento da fábrica, devem ser amostrados e submetidos aos controles laboratoriais, tais como: presença de contaminantes, grau de fusibilidade, alvura, granulometria, entre outros. Cada empresa possui seus controles e sua rotina de laboratório.

2.2.2 A moagem em relação ao tipo de matéria-prima

A moagem das matérias-primas que compõem a massa cerâmica, após a determinação da formulação, objetiva uma composição homogênea de uma suspensão com um adequado conteúdo de sólidos/água e uma apropriada distribuição granulométrica. A suspensão, após moagem, é denominada barbotina. Esse termo também é utilizado para se referir à suspensão usada na atomização, na colagem e na esmaltação.

Na indústria cerâmica de revestimento (pisos e azulejos) são empregadas de modo alternativo a moagem via seca ou via úmida. Contudo, na indústria cerâmica de louça de mesa (ou sanitária) é adotada somente a moagem por via úmida, que pode ser contínua ou predominantemente descontínua (por bateladas).

A moagem das matérias-primas plásticas e não plásticas pode se dar de diferentes modos:

- Matérias-primas não plásticas (materiais duros): as matérias-primas não plásticas (quartzo, feldspato, calcita, dolomita, etc.) que compõem a carga do moinho são moídas em separado. São introduzidas no moinho com cerca de 3-6% das matérias-primas plásticas (caulim, argilas, bentonita, etc.) e de água para obter uma correta mistura e uma suspensão estável. O tempo de moagem depende da distribuição granulométrica desejada, normalmente avaliada pela quantidade do resíduo/retido em malha ABNT 325 (45 µm);
- Matérias-primas plásticas (materiais moles): esses materiais, constituídos pelas argilas e pelos caulins, são dispersos em turbo-dissolutores com um conteúdo de 30-40% de água. Algumas empresas, na ausência de turbo-dissolutor, fazem uma pré-moagem ou dissolução em moinho de bolas;
- Moagem conjunta: embora não seja recomendada devido à diferença de dureza das matérias-primas, algumas empresas introduzem, no moinho de bolas, toda a carga da batelada, “duros” e “moles”. Isso, além de demandar um maior número de horas de moagem das matérias-primas plásticas e uma submoagem das não plásticas, pode gerar problemas no controle da distribuição granulométrica e de resíduo em malha ABNT 325.

2.2.3 Moinhos: descrição, fundamentos e operação

2.2.3.1 Descrição do moinho de bolas

O moinho de bolas é usado para a moagem das matérias-primas após essas passarem por uma etapa, se necessário, de britadores e peneiras, os quais são responsáveis, respectivamente, por reduzir o tamanho das partículas grosseiras e controlar a granulometria de alimentação dos moinhos, como previamente explicado. Além da preparação das matérias-primas para a conformação do corpo, os moinhos são utilizados para moer fritas e esmaltes.

Moinho descontínuo. Dentre os diversos tipos de moinhos empregados na indústria cerâmica, o mais difundido é o moinho de bolas (ou Alsing) descontínuo (Figura 2.11). São muito utilizados, no mundo todo, os moinhos da Sacmi (2021), descritos a seguir.

O moinho de bolas descontínuo consiste de uma carcaça de aço, que gira sobre mancais, internamente revestida por uma camada de sílex, de borracha ou de alumina, de espessura de 120, de 45 e de 50 (ou 75) mm,

respectivamente. Apresentam-se em diversos tamanhos, com diâmetro interno de 0,72 a 3,18 m e comprimento útil de 0,6 a 5,68 m; os menores operam em ciclos de 47,4 rpm e os maiores em 12,5 rpm (Tabela 2.1). Os moinhos têm forma cilíndrica e são equipados com aberturas para carga/descarga dos materiais e com uma porta para controles internos. Os motores com potência superior a 11 kW são equipados com freio a disco de acionamento eletropneumático, montado no motor. A unidade de acionamento pode ser equipada com um inversor e um controlador lógico programável (CLP), para regular a velocidade de rotação do moinho nos vários estágios de moagem e possibilitar uma partida suave e gradual. A produtividade do moinho depende do tipo e da granulometria dos materiais a tratar e sobretudo do grau de moagem desejado (resíduo final de peneira), sendo comum ciclos de 12 a 24 horas ou mais. A carga máxima dos corpos moedores (em massa) não deve superar o valor recomendado pelo fabricante (Tabela 2.1). O grau de enchimento total (corpos moedores + material a moer) deve atingir no mínimo 85% do volume útil do próprio moinho, no caso de moagem da massa, e 75% no caso de fritas.

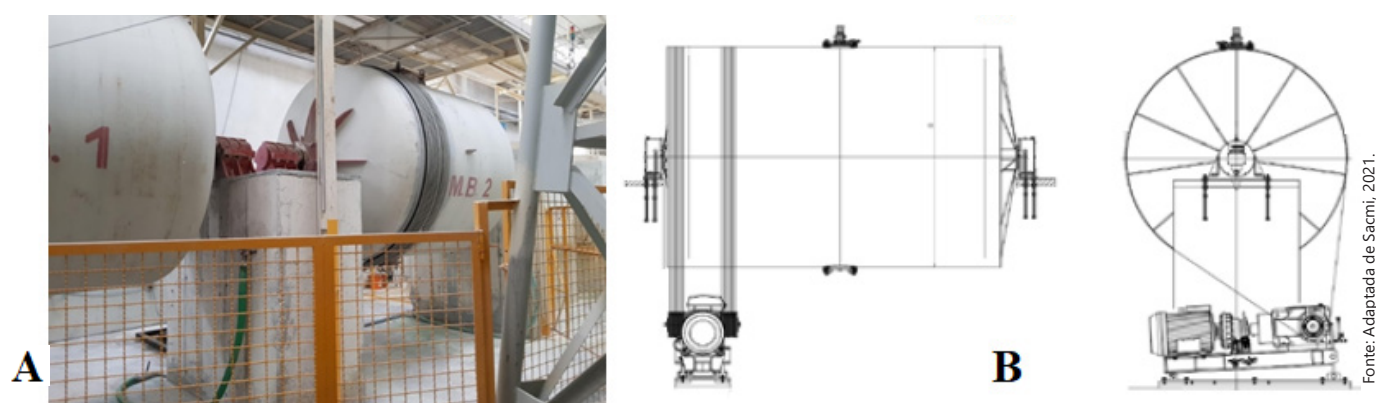


FIGURA 2.11 A) Moinho de bolas descontínuo. B) Vista lateral e frontal.

TABELA 2.1 Descrição dos principais parâmetros de alguns moinhos descontínuos. D: diâmetro; L: comprimento.

Tipo de moinho (MTD)	Dimensões sem o revestimento, D/L (m)	Volume útil com revestimento de alumina (m ³)	Valor máximo de esferas de Alumina ^{***} (kg)	Potência instalada com esferas de alumina (kw)	Giros (rpm)
002	0,73/0,6	0,14	160	0,75	47,5
020	1,42/1,415	1,8	2.100	11	24
120	2,39/2,763	10,66*	11.420/7.080**	55	17
340	3,18/4,3	30,69*/26,99**	19.800/21.000**	110/90**	12,5
450	3,18/5,68	41,1*	26.300/28.300**	160/132**	12,5

Fonte: Adaptada de Sacmi, 2021.

*Valor próximo ou idêntico para revestimento de borracha. **Revestimento e esferas de sílica.

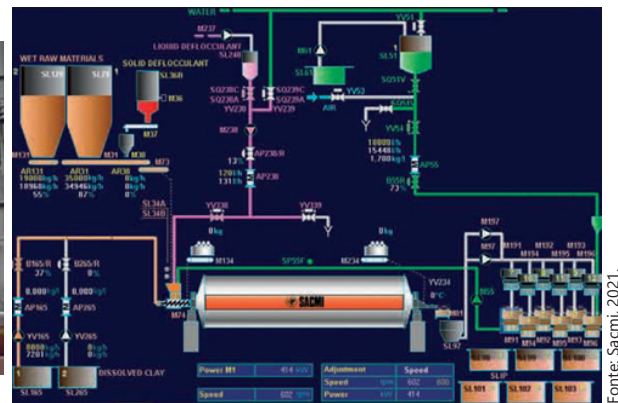
*** Revestimento: alumina (MTD 002/020); alumina ou borracha (MTD 120/340/450).

Moinho contínuo. O moinho de bolas contínuo (Figura 2.12), como é esperado, apresenta uma maior capacidade de produção (na igualdade de volume da câmara), já que dispensa as paradas de carga/descarga comuns ao funcionamento dos moinhos descontínuos. Na operação contínua, as características físico-químicas da barbotina são constantes, o que possibilita um menor teor de água e, conseqüentemente, uma importante economia em energia térmica na fase de secagem (atomização). Além disso, as instalações requerem menor emprego de mão de obra e permitem uma maior segurança para os operadores. A automatização é garantida pela pesagem e dosagem automáticas das matérias-primas, da água e dos aditivos. O moinho automatizado é operado através de um sistema programável de suas principais funções, com o gerencialmente da sequência de partida e parada e controle dos componentes mecânicos e elétricos (sistema de lubrificação, temperatura dos rolamentos principais, diagnóstico operacional dos motores, etc.). Da mesa de controle, opera-se também a alimentação (correias transportadoras de matérias-primas e rosca sem fim; dosagem de defloculante; e fornecimento de água) e a descarga do moinho (controle, armazenamento e temperatura da barbotina, incluindo a regulagem de peneiras e agitadores), conforme ilustra a Figura 2.13. Os maiores moinhos têm um comprimento efetivo de ~14 m, capacidade útil de 92,3 m³, dois motores principais de 315 kw, dois motores auxiliares de 22 kw e número de giros de 13 rpm, chegando a utilizar 14 toneladas de revestimento de borracha e 68 toneladas de esferas de sílex.



Fonte: Sacmi, 2021.

FIGURA 2.12 Moinho de bolas contínuo.



Fonte: Sacmi, 2021.

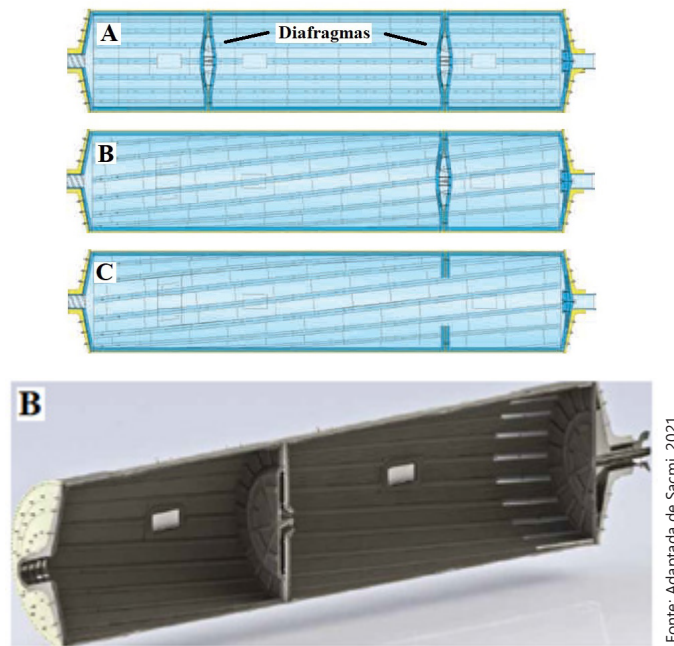
FIGURA 2.13 Ilustração do controle automatizado do moinho contínuo.

O modelo clássico do moinho contínuo tem três câmaras ou zonas separadas por diafragma, de modo que cada zona opera com diferentes volumes e tipos de corpos moedores. Desse modo, otimiza-se a moagem, já que a mesma inicia com esferas de maior tamanho, mais eficientes para a quebra de partículas no início do processo de moagem. Uma inovação desse sistema permitiu o desenvolvimento do sistema monocâmara, em que se utiliza uma geometria inclinada, em relação ao eixo do cilindro, dos ressaltos (ou saliências) no revestimento de borracha (em vez de placas paralelas), que além de facilitarem o movimento rotacional das esferas e das matérias-primas na moagem, direcionam as maiores esferas para a entrada do moinho (Figuras 2.14 e 2.15). Isso facilita a alimentação das esferas pela entrada do moinho, mantém constantes a distribuição de tamanho de esferas e a granulometria do material moído, diminuindo também o custo capital (não utiliza diafragmas) e o trabalho de operação. Já no sistema de duas câmaras, aproveita-se essa referida inovação e acrescenta-se uma segunda câmara, em geral utilizando esferas de alumina com alto rendimento na moagem. A Figura 2.15 mostra os três sistemas de câmaras no moinho contínuo.



Fonte: Sacmi, 2021.

FIGURA 2.14 Moinho contínuo com linhas inclinadas dos ressaltos do revestimento de borracha.



Fonte: Adaptada de Sacmi, 2021.

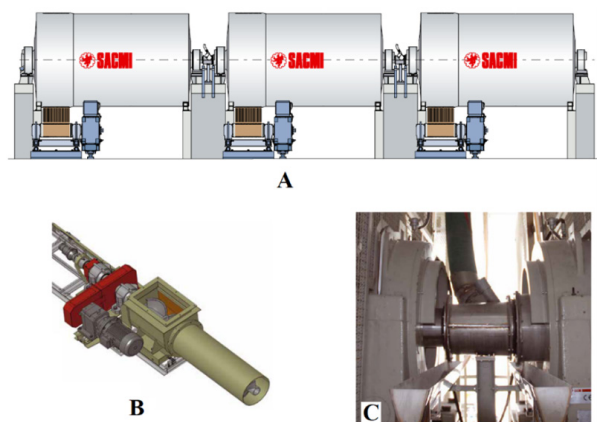
FIGURA 2.15 Comparação esquemática dos modelos de moinho contínuo. A: Três câmaras. B: Duas câmaras. C: Monocâmara. B e C com linhas inclinadas dos ressaltos do revestimento de borracha.

Moinho contínuo modular. A Sacmi (2021) criou uma nova linha de moinhos modulares (Figura 2.16) que asseguram uma melhor performance em comparação aos moinhos contínuos tradicionais. Essas máquinas são compostas por um conjunto de dois ou três cilindros ou tambores de câmara única, todos mecanicamente intercambiáveis e com acionamento independente, com volumes que variam de 74 a 180 m³ e potência instalada de 500 a 1200 kW. Cada cilindro também é equipado com um inversor, permitindo o ajuste de diferentes velocidades de rotação para a escolha da curva de moagem ideal. Nesse caso, como veremos posteriormente, cada etapa da moagem (cilindro) pode ser otimizada de acordo com os parâmetros selecionados: tipo de revestimento, quantidade, tipo e distribuição de tamanhos dos corpos moedores, entre outros. A passagem contínua da barbotina de um cilindro a outro é feita por um acessório de conexão (Figura 2.17A e, em detalhe, Figura 2.17B e C) – constituído por uma rosca sem fim –, no qual é possível a troca das esferas de moagem e a introdução de aditivos. Em comparação com os moinhos contínuos tradicionais de mesmo volume interno e mesma potência, esses moinhos são até 15% mais produtivos.



Fonte: Sacmi, 2021.

FIGURA 2.16 Moinho de bolas contínuo modular.



Fonte: Adaptada de Sacmi, 2021.

FIGURA 2.17 A) Ilustração do moinho de bolas contínuo modular de três cilindros. B e C) Acessório de conexão.

Eficiência energética da moagem. O emprego dos diferentes tipos de moinhos na produção da barbotina da massa ou de esmaltes está em consonância a um conjunto de conceitos, princípios e leis da física/mecânica, que fundamentam a teoria da moagem por via úmida, descritos a seguir:

a) Lei de Rittinger: considerada a mais antiga das relações de moagem, simplificada, estabelece que a energia necessária para reduzir o tamanho de uma partícula é diretamente proporcional ao aumento da área superficial produzida, de acordo com a Equação 2.1.

$$W = Kr \times (S_1 - S_0) \quad (2.1)$$

Onde,

W: energia específica

K_r : constante de proporcionalidade

S_1 : área superficial das partículas ao final da moagem; S_0 : área superficial inicial das partículas

Pode-se estimar, por exemplo, que se são necessárias 2h30 para moer um material de 1 mm para 100 μm , numa redução de 10:1, e levará mais 2h30 para passar de 100 μm a 53 μm , em uma redução de 2:1, porque a redução da área superficial é a mesma (Sacmi, 2010).

b) Lei de Kick: estabelece que a energia necessária para redução da granulometria a uma fração de seu diâmetro inicial é sempre a mesma, independentemente do tamanho inicial: "O trabalho requerido é proporcional à redução em volume das partículas envolvidas". É uma função logarítmica da razão entre os tamanhos inicial e final do material, conforme a Equação 2.2.

$$W = K_k \cdot \log(D_0/d) \quad (2.2)$$

Onde,

W: energia requerida

K_k : constante experimental (função do material)

D_0 : diâmetro médio inicial do material

d: diâmetro médio final das partículas

Nesse modelo, a quantidade de energia necessária para reduzir uma dada quantidade de material, de 1 cm^3 para 0,5 cm^3 , é igual àquela necessária para reduzir o mesmo peso de material, de 0,5 cm^3 para 0,25 cm^3 e, assim, sucessivamente (Sacmi, 2010).

c) Lei de Bond: As leis de Rittinger e Kick não explicam o comportamento de muitos materiais na prática de moagem. Em face disso, surgiu a lei de Bond que possibilitou uma melhor classificação dos materiais em relação aos esforços de moagem.

Por meio da Equação 2.3, observa-se que a energia necessária para reduzir um material de um tamanho inicial d_0 a um tamanho final d_1 é inversamente proporcional à raiz quadrada do tamanho produzido:

$$w = K \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{d_1}} - \frac{1}{\sqrt{d_0}} \right) \quad (2.3)$$

Onde,

W: energia requerida

K: constante do equipamento

d_0 : diâmetro médio inicial das partículas
 d_1 : diâmetro médio final das partículas

Experimentalmente, contudo, tem sido observado que a energia total absorvida pelas máquinas (moinhos, britadores) é sempre maior do que a energia total calculada pelas fórmulas apresentadas. Isso é explicado pelos seguintes fatores (Sacmi, 2010):

- A energia necessária para romper a coesão das partículas;
- A energia de deformação;
- A energia absorvida no atrito dos corpos de moagem;
- A energia absorvida pela vibração;
- A energia perdida sob a forma de calor.

Esse conjunto de leis aplicadas de modo empírico permitiu estabelecer uma tabela denominada "índice de trabalho" (*work index*) para diversos materiais (outros valores podem ser encontrados em CETEM, 2010). O índice de trabalho, na Tabela 2.2, mostra que a eficiência da moagem não depende apenas da dureza e da resistência à abrasão do material, como referido nos parâmetros itemizados anteriormente. Em relação às propriedades das matérias-primas, embora materiais mais duros sejam em geral mais difíceis de moer, outros fatores, como a tenacidade à fratura, também devem ser considerados (ver também item 2.2.3.2 IV–Análise do processo de moagem).

TABELA 2.2 Índice de trabalho de moagem (WI) determinado semi-experimentalmente.

Matéria-prima	Índice de Trabalho
Argila calcinada	1,43
Vidro	3,08
Argila bruta	8,16
Pirita	8,90
Dolomita	11,31
Calcário	11,61
Feldspato	11,67
Mica	134,50
Quartzito	12,67
Espodumênio	13,70
Sienito nefelínico	14,90
Areia de sílica	16,46
Magnesita	16,50
Basalto	20,41

Fonte: Adaptada de Sacmi, 2010

Na nova expressão de Bond, K é substituído por $10 WI$ (*Work Index*), que traduz a energia necessária à cominuição de um material para que 80% seja passante na peneira de $100 \mu\text{m}$ (Equação 2.4).

$$W = 10WI \left(\frac{1}{\sqrt{d_1}} - \frac{1}{\sqrt{d_0}} \right) \quad (2.4)$$

O índice de trabalho (WI) pode ser determinado por meio da obtenção do índice de moabilidade do material (Mob), que corresponde à massa em gramas passante na peneira de malha teste e é experimentalmente estimado em um circuito fechado de moinho de bolas e peneiras (CETEM, 2010). Esse procedimento é descrito na norma

ABNT/NBR 11376 (1990). O valor de WI é dado pela Equação 2.5.

$$WI = 1,1 \times \frac{44,5}{Am^{0,23} Mob^{0,82} \left[\frac{10}{\sqrt{P}} - \frac{10}{F} \right]} \quad (2.5)$$

Onde,

WI: índice de trabalho, kwh/t

Am: abertura da malha teste de classificação, [μm]

P: abertura da peneira onde passam 80% da massa de material moído, [μm]

F: abertura da peneira onde passam 80% da massa da alimentação, [μm]

Mob: índice de moabilidade

1,1: fator de conversão de tonelada curta para tonelada métrica.

O índice de trabalho de Bond não dá bons resultados para a estimativa do consumo energético em amostras contendo misturas de diferentes materiais, mas existem outros modelos/metodologias que adaptam esse método com sucesso (Campos, 2019).

2.2.3.2 Fundamentos da operação dos moinhos

A moagem é uma etapa fundamental no controle das propriedades dos pós e vai influenciar a reologia das suspensões, a conformação, a secagem e a queima, ou seja, a moagem interfere direta ou indiretamente nas propriedades e na microestrutura final das peças. As funções da moagem são:

- Redução do tamanho médio de partícula do material, aumentando a área superficial e a reatividade das partículas;
- Liberar impurezas (mais importante no beneficiamento mineral) e reduzir a porosidade das partículas;
- Modificar a distribuição do tamanho de partículas;
- Dispersar aglomerados e quebrar agregados;
- Reduzir o tamanho máximo de partícula e aumentar o teor de coloides;
- Mudar o formato de partícula;
- Propiciar uma mistura dos pós de diferentes materiais.

A moagem pode ser por via seca, quando a quantidade de solvente (principalmente água) ajuda apenas na lubrificação do sistema. Na moagem a úmido, a água é introduzida em uma proporção tal que o material se comporte como um fluido. A diferença entre a moagem a seco e a moagem a úmido pode ser resumida em uma frase: o primeiro é de menor custo e o segundo é mais eficiente em termos de mistura, homogeneização e controle da distribuição final de tamanho de partícula. Na produção de louças é empregada somente a moagem úmida, como já mencionado.

Para se obter uma perfeita moagem, homogeneização e dispersão dos componentes da massa cerâmica devem ser observados alguns conceitos fundamentais na operação desses moinhos, discutidos a seguir.

I) Influência da velocidade de rotação do moinho sobre a moagem

A eficiência de moagem depende diretamente da velocidade de rotação do moinho, a qual influencia a quantidade de material cominuído em relação ao tempo de operação e a vida útil do próprio moinho. Considerando um moinho com diâmetro "D", girando a "n" rotações por minuto, tem-se uma velocidade periférica de (Equação 2.6):

$$v = (\pi/60) \cdot D \cdot n \quad (2.6)$$

Onde,

v: velocidade de rotação do moinho, [m/s]

D: diâmetro moinho, [m]

n: número de giros ou rotações, [rpm]

π : 3,1416

A rotação do moinho exerce uma força centrífuga sobre os corpos moedores empurrando-os contra a parede do moinho. Essa força eleva um corpo moedor de massa "m" e de um ângulo α , em relação à horizontal, a uma altura máxima. Esse é o ponto em que a força da gravidade ($f_g = m \cdot g \cdot \sin \alpha$) é igual à força centrífuga oposta ($f_c = m \cdot r \cdot \omega^2 = m \cdot v^2 / (D/2)$), conforme demonstrado nas Equações 2.7 e 2.8:

$$m \cdot v^2 / (D/2) = m \cdot g \cdot \sin \alpha \quad (2.7)$$

$$v^2 / (D/2) = g \cdot \sin \alpha \quad (2.8)$$

Onde,

v: velocidade de rotação do moinho, [m/s]

D: diâmetro moinho, [m]

m: massa do corpo moedor, [kg]

ω_{cr} : frequência angular ou número de rotações, [ciclos/s]

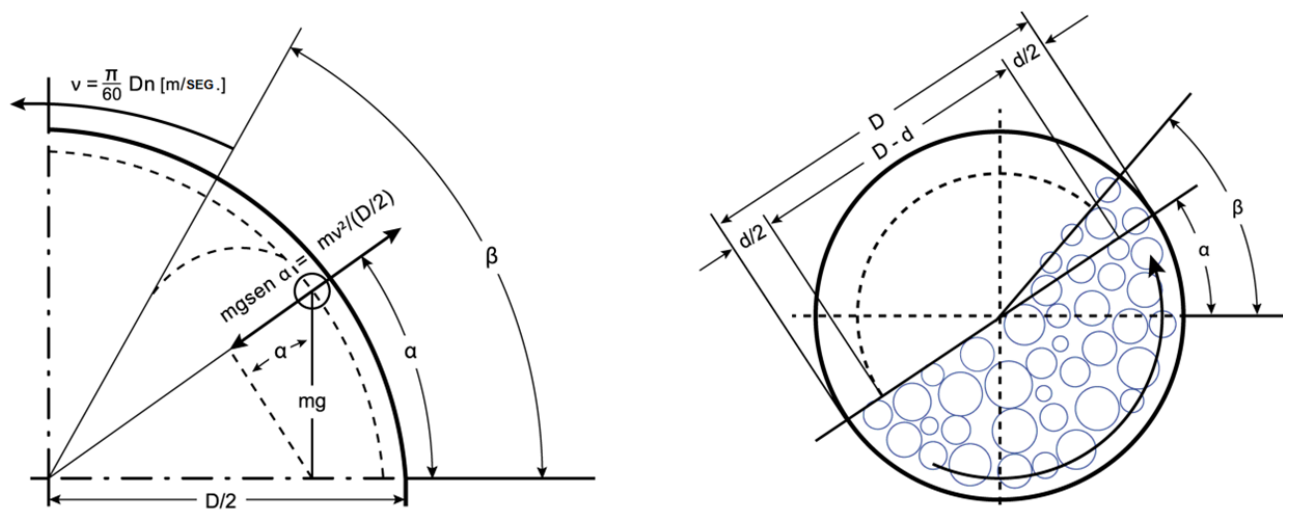
α : ângulo em relação à horizontal

g: aceleração da gravidade, [9,81 m/s]

A Equação 2.8 mostra que o ângulo ao qual o corpo moedor é elevado é independente da sua massa "m", estando sujeito somente à velocidade de rotação do moinho. Quando o ângulo de elevação " α " é superado, os corpos moedores "espremidos" à parede do moinho se desprendem, descrevendo um arco de parábola em sentido descendente, em razão da força da gravidade superar a força centrífuga. O ângulo em que os corpos moedores iniciam a queda ao ultrapassar o ângulo α é denominado "ângulo de cascata", representado por " β " na Figura 2.18.

As camadas mais internas dos corpos moedores, situando-se além da região $d/2$ na Figura 2.18, têm uma velocidade periférica inferior àquela da camada externa, junto à parede do moinho. Em consequência, ao invés da queda em cascata, ocorre um rolamento.

A "ação de moagem", então, resulta do movimento dos corpos moedores, composto de uma queda em cascata (impacto) e do rolamento (atrito) de uns sobre outros. Secundariamente, ainda agem outras forças, como a compressão e o cisalhamento.

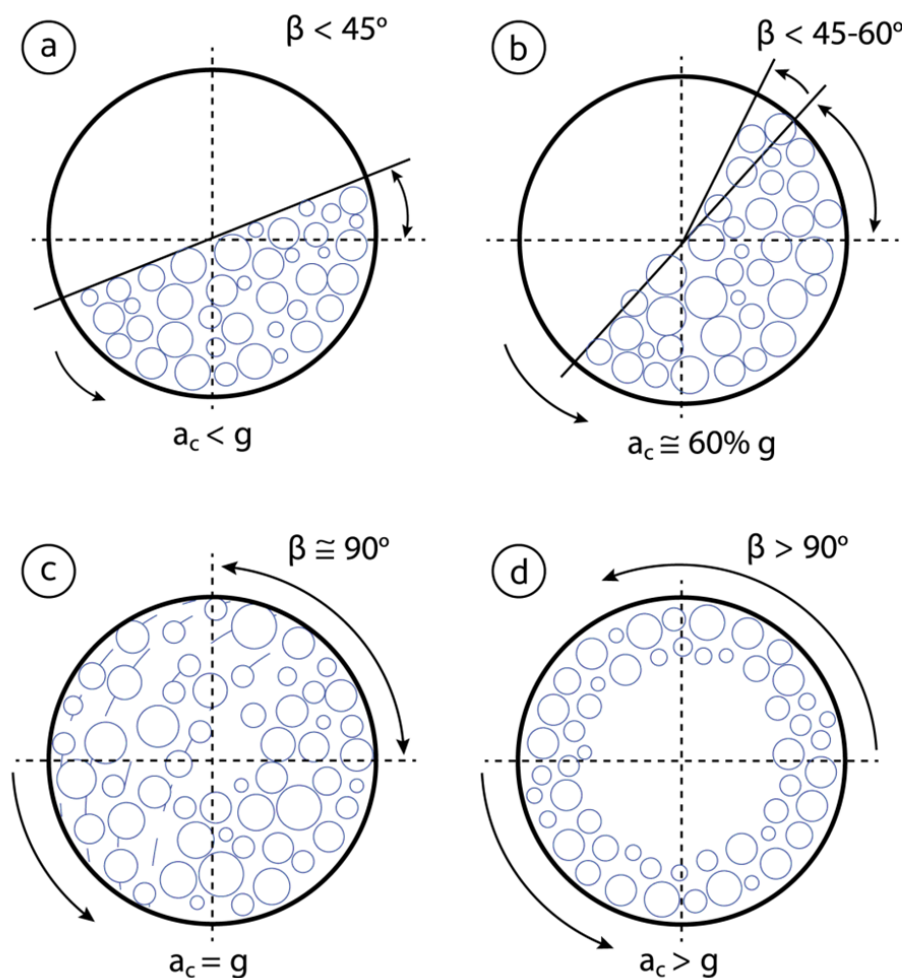


Fonte: Adaptada de Ferrari, 1985.

FIGURA 2.18 Forças atuantes na moagem e ângulo de cascata " β ".

Em função da velocidade de rotação do moinho, que define o ângulo beta " β ", tem-se quatro situações em relação aos corpos moedores (Figura 2.19):

- Se o ângulo β é menor do que 45° , a carga de corpos moedores não se eleva, apenas escorrega. Em consequência, há uma reduzida ação de moagem e um forte desgaste dos corpos moedores e do revestimento.
- Quando o ângulo β está compreendido entre 45° e 60° , a moagem adquire as melhores condições e verifica-se a queda em "cascata" e o rolamento dos corpos moedores.
- Quando o ângulo β é aproximadamente igual a 90° , em que a aceleração centrífuga é próxima ou igual à da gravidade, os corpos moedores próximos à parede do moinho permanecem a ela aderidos (centrifugação parcial). Os corpos moedores mais internos caem segundo uma trajetória parabólica contra o revestimento e os demais corpos moedores (queda em "catarata"). Nesse caso, ainda se pode ter uma ação de moagem efetiva, mas o desgaste e a quebra dos corpos moedores e do revestimento são maiores.
- Quando o ângulo β é maior que 90° e a aceleração centrífuga " a_c " é suficientemente maior do que " g ", todas as camadas de corpos moedores, inclusive as mais internas, por ação da força centrífuga, que supera a da gravidade, aderem à parede do moinho (centrifugação total). Nesse caso, a ação da moagem é praticamente nula.



Fonte: Ferrari, 1985.

FIGURA 2.19 Regimes de operação do moinho em relação ao ângulo de cascata (β). (a) escorregamento; (b) cascata; (c) catarata e (d) centrifugação total. a_c : aceleração centrífuga e g : aceleração gravitacional.

Velocidade crítica de moagem. A velocidade periférica em que uma centrifugação parcial dos corpos aderidos ao revestimento do moinho começa a se manifestar é chamada de “velocidade crítica”. De acordo com Reed (1995), um moinho é operado em 0,65-0,85 de sua velocidade crítica, já que a viscosidade da barbotina produz uma “adesão”, de modo que os corpos moedores fiquem em uma altura de 50-60° em relação à horizontal ao centro de rotação do moinho. A carga média das esferas é de 50% do volume do moinho, com a barbotina excedendo o espaço de vazios do meio de moagem. Isso propicia uma boa eficiência com baixo desgaste do revestimento e das esferas. A frequência angular crítica a partir da qual ocorre centrifugação é estimada conforme a Equação 2.9:

$$\omega_{cr} = 0,5/r^{1/2} \quad (2.9)$$

Onde,

ω_{cr} : frequência angular crítica ou número crítico de rotações, [Hz, ciclos/s; s⁻¹]

r: raio do moinho, [m]

Muitas vezes, são apresentados o número crítico de giros em rotações por minutos e a velocidade crítica em metros por minuto (para todo moinho: $n_c = (0,5.\pi) \times (g/r)^{0,5}$ e $v_c = 2\pi r.n_c$), expressos aqui nas Equações 2.10 e 2.11:

$$n_c = 42,3/D^{1/2} \quad (2.10)$$

$$v_c = 133.D^{1/2} \quad (2.11)$$

Onde,

n_c : número crítico de rotações ou giros, [rpm]

v_c : velocidade crítica de rotação, [m/min]

D: diâmetro interno do moinho, [m]

Do exposto, pode-se concluir que ao aumentar progressivamente a velocidade de rotação de um moinho, a eficiência de moagem inicialmente aumenta e depois diminui por efeito da força centrífuga, atingindo a centrifugação. Então, teoricamente, há um valor ótimo de velocidade de rotação do moinho, cujo tempo de moagem é mínimo. Isso ocorre, como dito, quando a carga dos corpos moedores cai em “cascata” com um ângulo β compreendido entre 45° e 60° (Figura 2.19, ilustração b).

Na prática, foi observado que não é necessário imprimir aos moinhos de grande diâmetro a mesma velocidade dada a moinhos de pequeno diâmetro, pois os moinhos grandes atingem um maior rendimento. Portanto, pode-se reduzir um pouco a velocidade em benefício da duração do revestimento e dos corpos moedores, os quais são submetidos a maiores solicitações em moinhos de grande diâmetro do que em moinhos de pequeno diâmetro. Embora o mais importante seja o ângulo de cascata (45 a 60°) – que além da velocidade periférica, depende do tipo de material a ser moído e da viscosidade e densidade da barbotina –, como guia geral, tem-se:

- Para moinhos de diâmetro interno < 1,5 m: velocidade de trabalho de 70 a 80% da velocidade crítica.
- Para moinhos de diâmetro interno > 1,5 m: velocidade de trabalho de 60 a 65% da velocidade crítica.

Em relação a variação da densidade do corpo moedor, foi proposto como regra se estabelecer a rotação dos moinhos a uma velocidade periférica máxima ou variando dentro de limites estreitos, para moinhos grandes (Sacmi, 2010). Assim, menores valores de velocidade são utilizados para corpos de maior densidade. Por exemplo (Equações 2.12 a 15):

a) Para corpos moedores de baixa e média densidade ($2,4 - 2,7 \text{ g/cm}^3$)

$$v_k: 95 \text{ a } 125 \text{ m/min} \quad (2.12)$$

$$n_k = (vk/\pi.D) = (30 \text{ a } 40)/D^{1/2} \quad [\text{rpm}] \quad (2.13)$$

b) Para corpos moedores de alta densidade ($3,4 - 3,5 \text{ g/cm}^3$)

$$v_k: 85 \text{ a } 95 \text{ m/min} \quad (2.14)$$

$$n_k = (vk/\pi.D) = (27 \text{ a } 30)/D^{1/2} \quad [\text{rpm}] \quad (2.15)$$

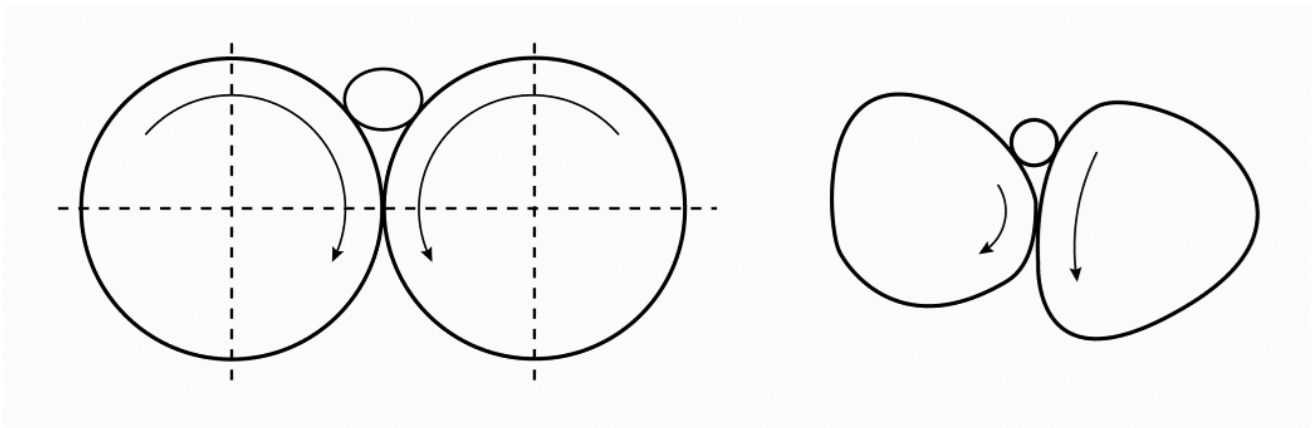
Onde,

v_k : velocidade ideal ou corrigida, [m/min]

n_k : número de rotações ideal ou corrigido, [rpm]

II) Corpos Moedores: geometria e densidade

A eficiência da moagem não depende somente da queda em "cascata" e do rolamento dos corpos moedores. Ela depende, sobretudo, da geometria (esférica, cilíndrica, irregular) e, como dito, da densidade dos corpos. A Figura 2.20 mostra, de forma esquemática, a diferença no rolamento de corpos moedores esféricos e irregulares. Nota-se que o contato entre os corpos moedores esféricos é mínimo, transmitindo uma maior carga à partícula. Portanto, um formato irregular dos corpos moedores, como ocorre com seixos de sílica, fazem o rolamento ser descontínuo e heterogêneo, diminuindo a eficiência de moagem (Sacmi, 2010).



Fonte: Sacmi, 2010.

FIGURA 2.20 Influência da forma dos corpos moedores na moagem.

A característica mais importante dos corpos moedores, ao lado de sua esfericidade, é a densidade. Pode-se classificá-los em (Sacmi, 2010):

- Corpos de baixa densidade: (peso específico = $2,4 - 2,6 \text{ g/cm}^3$), como porcelana normal, sílica, ágata;
- Corpos de média densidade: (peso específico = $2,6 - 2,7 \text{ g/cm}^3$), como esteatita e porcelana de alta alumina;
- Corpos moedores de alta densidade: (peso específico = $3,4 - 3,5 \text{ g/cm}^3$), como alumina sinterizada.

Considerando corpos moedores de igual volume, quanto mais alta for a densidade, maior é a energia cinética alcançada durante a rotação, o que se traduz em maior ação de moagem. Além disso, na moagem via úmida, por efeito do impulso hidrostático, a força de gravidade é proporcional à diferença entre a densidade dos corpos moedores e a densidade dos sólidos (em moagem). Quanto maior for essa diferença, maior será a ação de moagem. A Figura 2.21 mostra o efeito da densidade dos corpos moedores sobre o tempo de moagem.

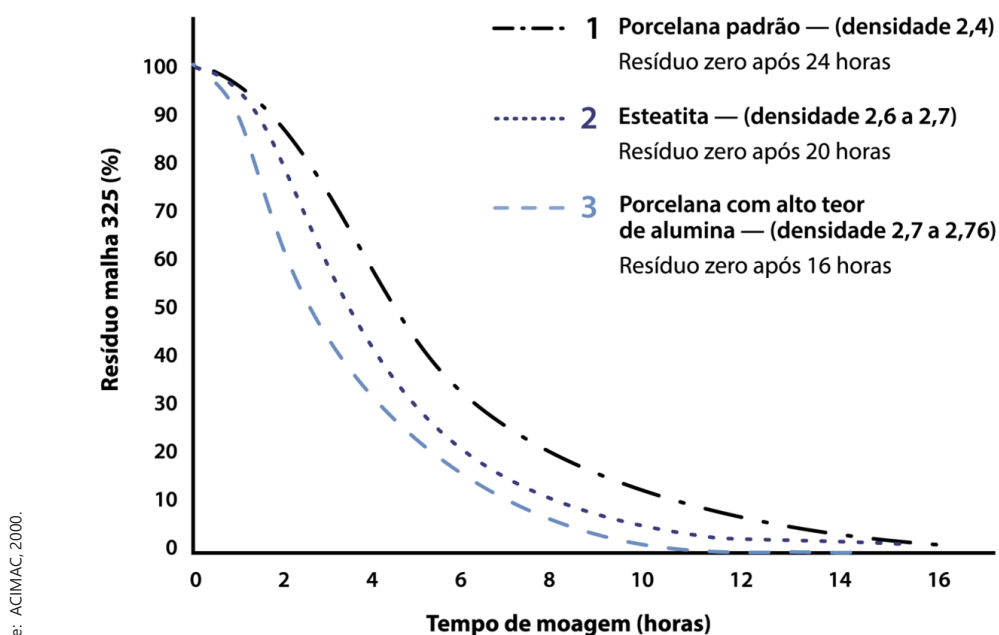


FIGURA 2.21 Influência da densidade dos meios de moagem no tempo de moagem.

III) Corpos moedores: quantidade (carga), tamanhos máximo/mínimo e FE

O tempo de moagem para atingir os parâmetros de moagem de uma barbotina é fortemente influenciado pela carga de corpos moedores. Se aumentarmos progressivamente a carga de corpos moedores de um moinho, o tempo de moagem inicialmente diminui, atinge um mínimo quando o nível dos corpos moedores chega à metade do moinho, e depois torna a aumentar. Reciprocamente, a potência absorvida pelo motor inicialmente aumenta, atinge um máximo quando o nível dos corpos moedores alcança a metade do moinho e depois diminui. A Figura 2.22 ilustra o que foi referido. A potência absorvida é um parâmetro que pode ser relacionado com a energia consumida pelo moinho na moagem (negligenciando a fricção mecânica dos eixos e outros parâmetros), já que a energia consumida é transformada em energia cinética dos corpos moedores (ACIMAC, 2000).

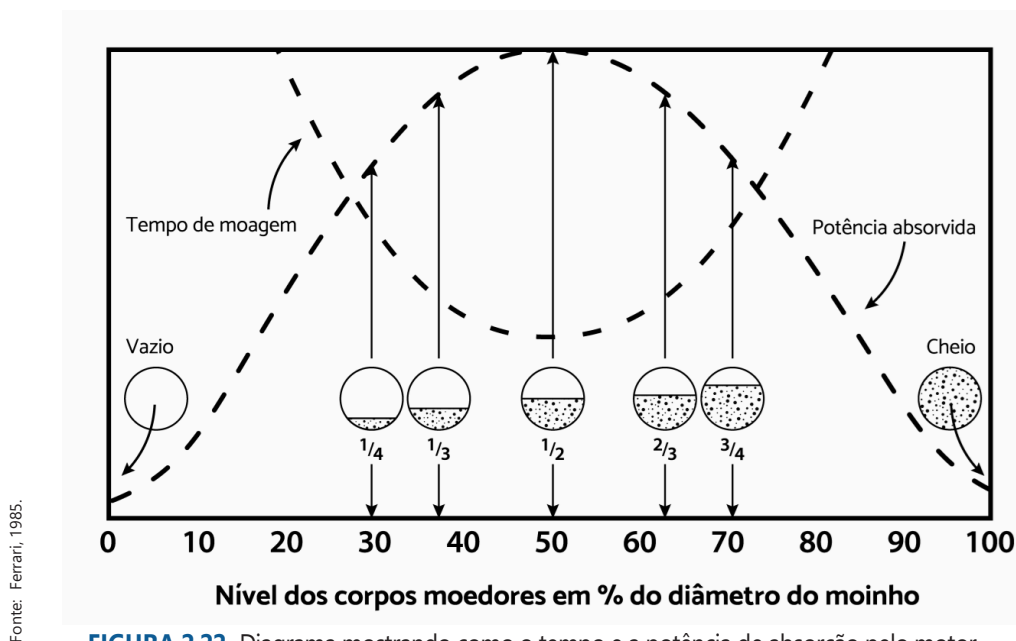
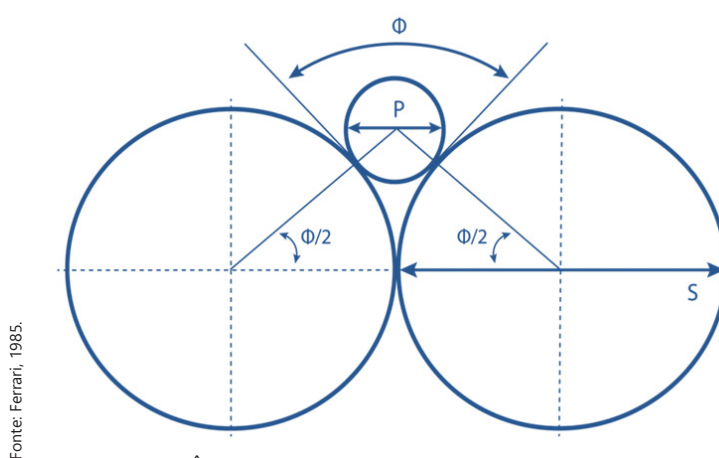


FIGURA 2.22 Diagrama mostrando como o tempo e a potência de absorção pelo motor dependem do enchimento do moinho.

Segundo o *Porcelain Enamel Institute* (PEI, 2021), o tempo mínimo de moagem corresponde a uma carga de corpos moedores que ocupe aproximadamente 60% do volume do moinho. Na prática, é aconselhável um volume aparente da ordem de 50-55% do volume do moinho (e 50-54% do diâmetro do moinho), o que coincide com o exposto na Figura 2.22, ou seja, de 45 a 55% (nível dos corpos moedores) não há uma variação significativa na potência absorvida.

a) Tamanho máximo e mínimo dos corpos moedores

O ângulo entre as duas tangentes aos pontos de contato dos corpos moedores com as partículas é denominado "ângulo de ataque" ou "ângulo de contato" (Φ) e é utilizado para o cálculo do diâmetro máximo do corpo moedor em relação ao diâmetro das partículas. O ângulo de ataque depende do diâmetro dos corpos moedores (S) e do diâmetro das partículas (p) em moagem (Figura 2.23). Corpos moedores grandes são importantes para a quebra das partículas maiores, principalmente no início da moagem.



Fonte: Ferrari, 1985.

FIGURA 2.23 Ângulo de contato entre o meio de moagem e uma partícula.

O valor ótimo do ângulo de contato é igual a aproximadamente 17° , o que indica que o diâmetro dos corpos moedores deve ser 90 vezes o diâmetro médio das partículas (Sacmi, 2010). No entanto, para uma partícula de 1 mm, tem-se uma esfera de 90 mm, o que é muito grande, podendo causar danos ao revestimento. Para partículas com um diâmetro médio inicial de 0,7 mm, os corpos moedores chegam a um diâmetro aproximado de 60 mm, o que é equivalente aos diâmetros utilizados comercialmente. Contudo, após um breve tempo de moagem, eles sofrem considerável desgaste e perdem eficiência de moagem, de maneira que devem ser repostos periodicamente. Em consequência, a carga de corpos moedores deve obedecer a uma distribuição de tamanhos, de modo que aqueles de maior diâmetro servem para moer as partículas maiores, e aqueles de diâmetro menor, para afinar a moagem. Em todos os casos, os corpos moedores não devem ter diâmetro superior a 60-70 mm na partida. Se necessário, recomenda-se aumentar a eficiência da britagem da etapa anterior à moagem, como forma de diminuir o tamanho das partículas alimentadas ao moinho de bolas.

O tamanho e a fração dos corpos moedores pequenos dependem principalmente da finura desejada do material moído. Quanto menor for o tamanho desejado, maior será o número de esferas (pequenas), mantendo-se a mesma proporção em peso, e maior será a área superficial total ou maior superfície específica, o que significa um maior número de pontos de contato com as partículas de pó (Tabela 2.3). Em consequência, aumenta-se a eficiência de moagem. Em princípio, não há uma limitação quanto ao menor tamanho utilizável dos corpos moedores, exceto que bolas muito pequenas são rapidamente reduzidas durante a moagem, além de terem um custo maior. Elas também reduzem a eficiência de moagem em barbotinas muito viscosas. Em geral, a razão entre o tamanho do corpo moedor e do material alimentado deve ser maior que 25 para 1 (Reed, 1995).

TABELA 2.3 Correlação entre: diâmetro, número de pontos de contato por m³ do volume aparente dos corpos moedores e área superficial específica dos corpos moedores (m² por m³ do volume aparente). (1) Calculado de acordo com o volume real das esferas: 60% do volume aparente. (2) Calculado de acordo com o empacotamento tetraédrico (com 6 contatos por seixo).

Propriedades dos corpos moedores	Diâmetros dos corpos moedores (mm)				
	20	30	40	50	60
Área superficial de uma esfera (cm ²)	12,56	28,27	50,26	78,54	113,10
Volume de uma esfera (cm ³)	4,19	14,10	33,51	65,46	113,13
Número de esferas por m ³ (1)	143.100	42.570	17.900	9.193	5.310
Número de pontos de contato por m ³ (2)	858.700	255.420	107.460	551.580	31.858
Superfície específica (m ² /m ³)	179,73	120,34	90,01	72,20	60,05

Fonte: Ferrari, 1985.

b) Volume real, volume aparente e fator de empacotamento dos corpos moedores

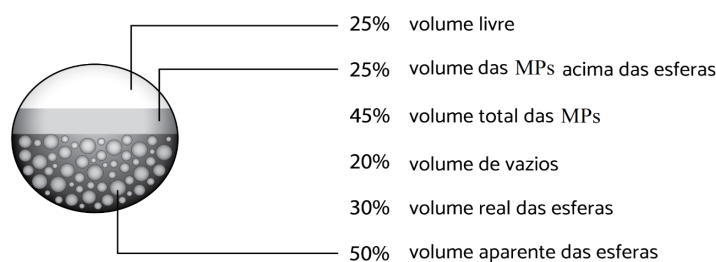
Corpos esféricos de mesmo diâmetro, independentemente de seu tamanho, teoricamente, podem formar um empacotamento cúbico simples de mínima densidade (52%) ou tetraédrico ou piramidal de empacotamento fechado de máxima densidade (74%). Na prática, é encontrado ~60% de empacotamento dos corpos moedores de mesmo tamanho e maiores que 1 mm sem vibração e ~64% após vibração (Reed, 1995). No entanto, o empacotamento de corpos moedores de diferentes diâmetros sempre será maior que o empacotamento de corpos moedores de mesmo diâmetro, uma vez que as esferas menores se inserem nos interstícios das esferas maiores. Alguns fatores, como o atrito entre os corpos moedores e entre estes e as paredes do moinho, impedem o arranjo em um empacotamento maior, de modo que a determinação experimental do chamado "fator de empacotamento", como veremos adiante, é sempre recomendada.

Consideremos uma carga de corpos moedores que ocupe 50% do volume do moinho e um empacotamento de 60%. O volume real dos corpos moedores será $50 \times 0,6 = 30\%$, e o volume de vazios entre os corpos moedores, conseqüentemente, é de $50 \times 0,4 = 20\%$ do volume do moinho. O volume ocupado pelos corpos moedores dentro do moinho é chamado de "volume aparente", constituído pela soma do volume das esferas mais de seus interstícios. O "volume real" é o volume ocupado pelas esferas – se fossem trituradas muito finamente, seu empacotamento seria de ~ 100% e não haveria vazios. Esses dados estão na Tabela 2.4, e o preenchimento do moinho pelas matérias-primas e corpos moedores é ilustrado na Figura 2.24.

TABELA 2.4 Relação entre volumes ocupados pelos corpos moedores no moinho, para um fator de empacotamento de 60%.

Volume Aparente (%)	Volume Real (%)	Volume de vazios (%) (Interstícios entre as esferas)	Volume livre (%)
50	30	20	50
55	33	22	45

Fonte: Sacmi, 2010.



Fonte: Adaptada de Sacmi, 2010.

FIGURA 2.24 Ilustração da ocupação do moinho pelos corpos moedores e das matérias-primas (MPs), para um volume aparente dos corpos moedores de 50% (Tabela 2.4) e um volume total das MPs de 45% do volume do moinho.

Observa-se na Figura 2.24 que o “volume de vazios” corresponde ao espaço entre os corpos moedores, o qual se considera, para efeito ilustrativo, plenamente ocupado pelas matérias-primas (MPs). O volume preenchido pelo material alimentado na razão de 45% do volume do moinho, por conseguinte, é a soma da quantidade acima das esferas (25%) mais a quantidade de vazios (20%) – interstícios que as MPs ocupam entre as esferas no nível de 50% do moinho –, totalizando, portanto, a ocupação de 75% do volume do moinho e restando 25% de volume livre.

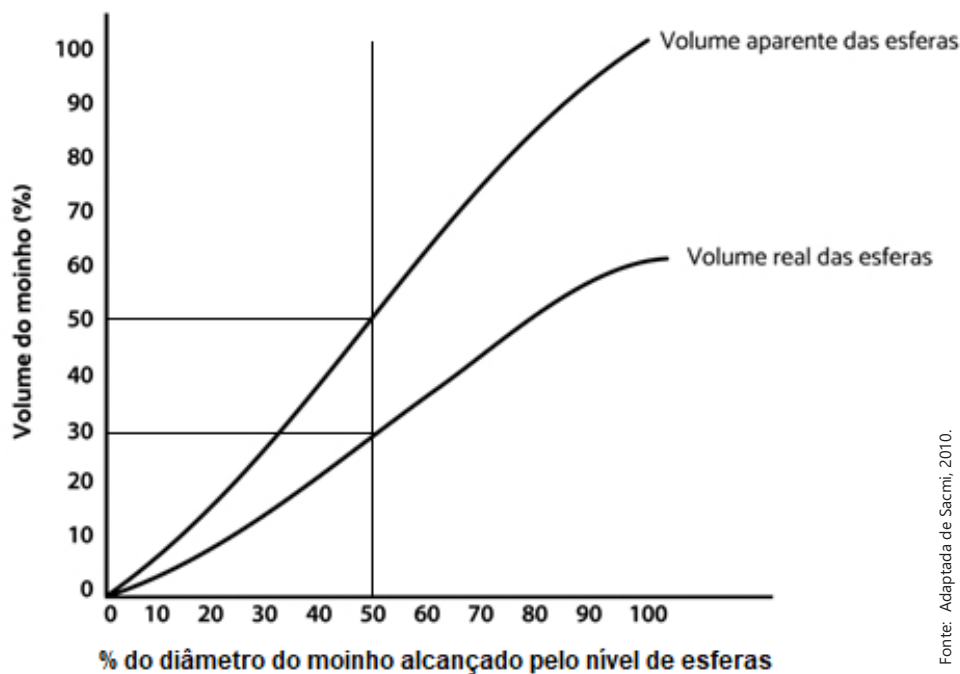
Ao considerarmos 1000 g de corpos moedores (ou de qualquer matéria-prima) com uma densidade⁵ de 2,6 g/cm³, o volume real é de $1000/2,6 = 384,61 \text{ cm}^3$. Para o mesmo fator de empacotamento de 0,6, por uma regra de três e pela soma, o volume de vazios e o volume aparente, respectivamente, serão:

60% de sólidos = $384,61 \text{ cm}^3$

40% de vazios = $256,41 \text{ cm}^3$

Volume aparente = $641,02 \text{ cm}^3$

O volume aparente e o volume real dos corpos moedores no moinho estão interligados, como ilustra a Figura 2.25.



Fonte: Adaptada de Sacmi, 2010.

FIGURA 2.25 Volume aparente e volume real dos corpos moedores em relação ao diâmetro do moinho alcançado pelo nível de esferas (corpos moedores). Ocupando 50% do diâmetro do moinho, tem-se volume aparente (50%) e volume real (30%). O fator de empacotamento das esferas considerado é de 60%.

Uma vez conhecido o volume ocupado pelos corpos moedores, é fácil calcular o peso por unidade de volume, a denominada “razão de carga” (Equação 2.16).

$$\text{Razão de Carga} = v \text{ real (\%)} \times d \text{ (g/cm}^3\text{)} \times 10 \quad (2.16)$$

Onde,

Razão de Carga: peso por unidade em volume do moinho, [kg/m³]

% v real: volume real ocupado pelos corpos moedores, [%]

d: densidade do corpo moedor, [g/cm³]

⁵O termo correto é densidade aparente da parte sólida (ABNT, 2014). A densidade é normalmente tabelada ou determinada no picnômetro (Capítulo 12), e significa a densidade de uma partícula ou corpo impermeável (sem porosidade aberta mas com a porosidade fechada).

10: fator de ajuste das unidades.

Para uma carga de esferas ocupando de 50 a 55% do volume aparente do moinho (volume real de 30 e 33%, respectivamente, para um fator de empacotamento de 60%), dependendo da densidade do corpo moedor, têm-se as seguintes razões de carga na Tabela 2.5:

TABELA 2.5 Relação entre volumes ocupados pelos corpos moedores no moinho, para um fator de empacotamento de 60%.

Tipos de corpos moedores	Densidade (g/cm ³ ou kg/l)	Razão de carga (kg/m ³)	
		V real = 30%	V real = 33%
Porcelana de baixa densidade	2,4	720	800
Silica	2,6	780	858
Porcelana de alta densidade	2,7	810	900
Alumina sinterizada	3,4	1080	1120

Fonte: Adaptada de Sacmi, 2010.

Observa-se que a troca para corpos moedores de maior densidade é favorável a moagem, como indicado anteriormente na Figura 2.21, a qual mostra que é gerado um menor “% de resíduo em peneira” para um mesmo tempo de moagem. Assim, da porcelana comum à alumina, tem-se uma razão de densidades $3,57/2,4 = 1,49$, ou seja, o peso da carga ótima de esferas será 1,49 vezes maior para a alumina, e a alumina tem uma maior dureza. Isso implica, no entanto, algumas considerações:

- Maior exigência dos motores, dificuldade de partida do moinho ou troca por motores de maior potência;
- Análise do projeto estrutural do moinho: mancais, eixo e casco;
- Troca do revestimento (borracha, alumina).

c) Cálculo do fator de empacotamento dos corpos moedores

Em nossos cálculos, até aqui, consideramos sempre o fator de empacotamento dos corpos moedores de 60%. Mas, esse valor pode ser determinado experimentalmente, utilizando-se um cilindro graduado. O fator de empacotamento é definido segundo a relação de volumes:

$$FE = \frac{\text{Volume de preenchimento das esferas sem interstícios}}{\text{Volume de preenchimento das esferas com os interstícios}}$$

O volume de preenchimento das esferas com os interstícios é calculado medindo-se o volume ocupado por um conjunto de esferas em um cilindro graduado (Figura 2.26A), sem permitir a vibração do frasco, também chamado de “volume aparente da configuração de esferas”. Essa configuração depende da distribuição de tamanhos dos corpos moedores. O volume de preenchimento das esferas sem interstícios é calculado pelo volume deslocado de água em um cilindro graduado: preenche-se o cilindro graduado sem as esferas com a quantidade (volume) de água utilizada equivalente ao volume calculado anteriormente (Figura 2.26B), adiciona-se as esferas e mede-se o volume indicado (Figura 2.26C) – esse volume equivale a uma boa aproximação do “volume real ocupado pelas esferas”. O cálculo do fator de empacotamento é feito pela Equação 2.17, utilizando-se os resultados dos ensaios (A) e (C) na Figura 2.26.

$$FE = \frac{\text{Volume real ocupado pelas esferas}}{\text{Volume aparente da configuração das esferas}} \quad (2.17)$$

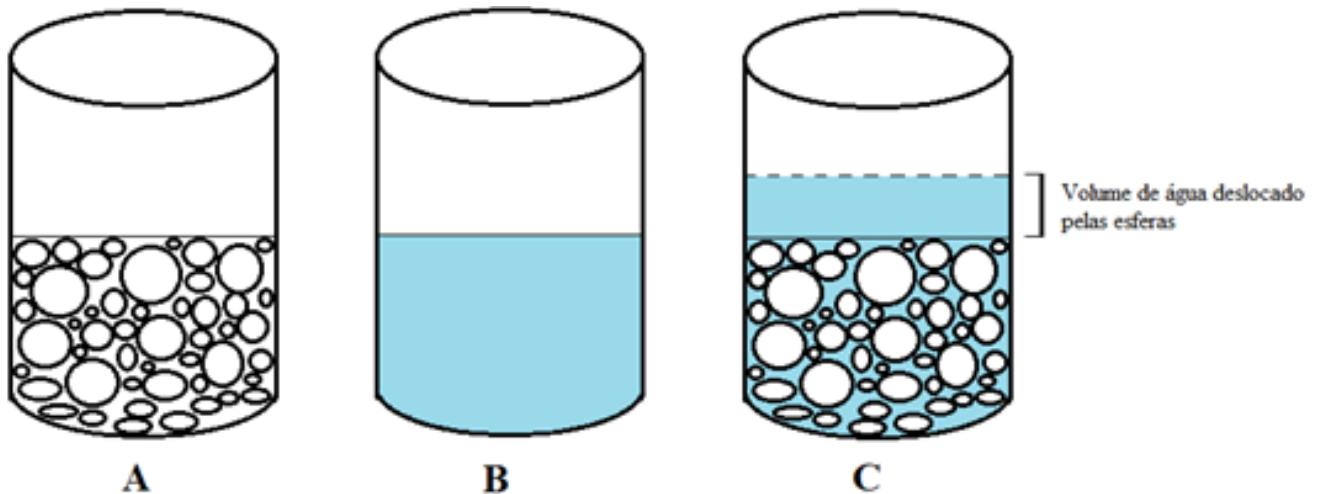


FIGURA 2.26 (A) Volume ocupado pelas esferas em um cilindro graduado. (B) Volume de água. (C) Volume de água deslocado pela colocação das esferas no cilindro graduado parcialmente preenchido de água.

Assim, se na Figura 2.26 o volume aparente das esferas ocupar um volume de 50% de um moinho de 10.000 litros, o volume aparente das esferas será 5000 litros, e se o volume real ocupado pelas esferas for de 3000 litros, o fator de empacotamento será:

$$FE = \frac{3000 \text{ litros}}{5000 \text{ litros}}$$

$$FE = 0,6 = 60\%$$

Na determinação do volume real ocupado pelas esferas, é possível utilizar uma quantidade de esferas (desde que representativa do todo) diferente da quantidade utilizada na determinação do volume aparente. Nesse caso, a massa de cada ensaio deve ser considerada, fazendo-se a pesagem do material seco, e o FE passa a ser determinado por uma relação de densidades (Equação 2.18):

$$FE = \frac{M_A / \text{Volume aparente da configuração das esferas}}{M_{C'} / \text{Volume real ocupado pelas esferas}} = \frac{\text{densidade ensaio A}}{\text{densidade ensaio C'}} \quad (2.18)$$

Onde,

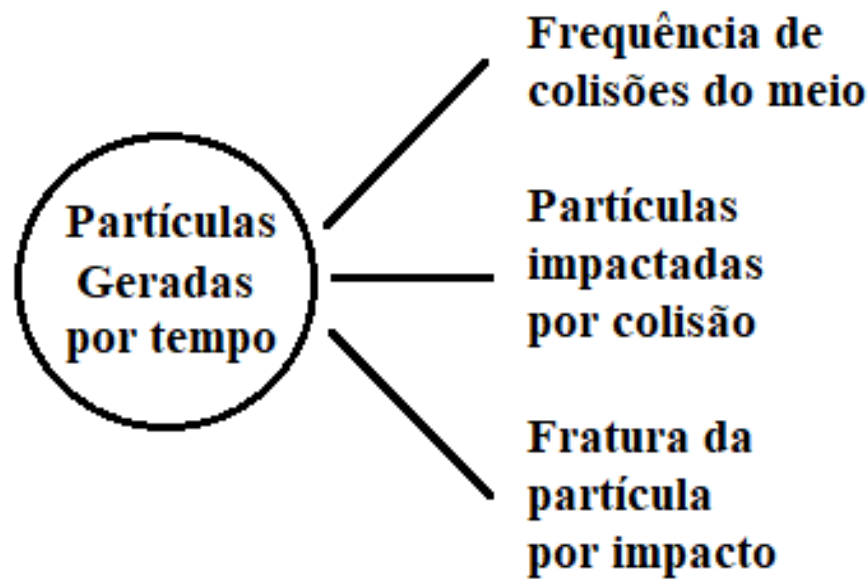
M_A : massa das esferas no ensaio (A) de determinação do volume aparente, [g]

$M_{C'}$: Massa das esferas no ensaio (C') de determinação do volume real das esferas, utilizando uma massa de esferas diferente do ensaio A, [g]

Como o leitor deve ter notado, a massa (ou a densidade) utilizada no ensaio de determinação do volume aparente, guarda uma relação direta com a quantidade de corpos moedores a ser alimentada ao moinho.

IV) Análise do processo de moagem

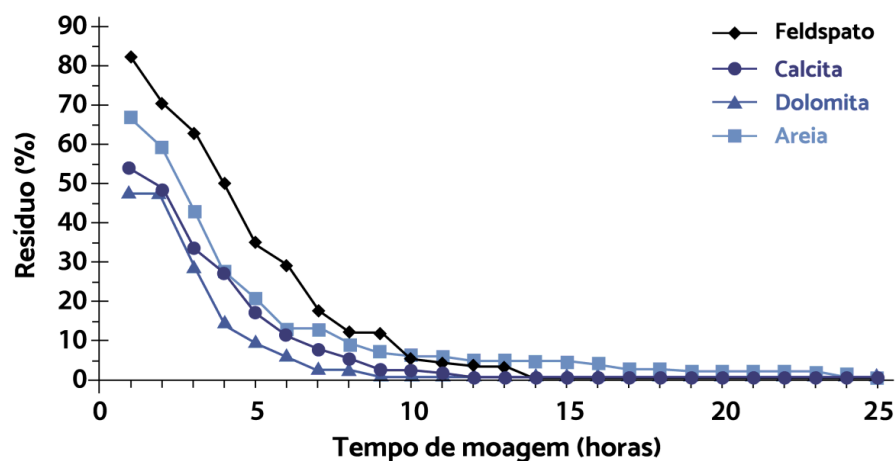
O processo de moagem pode ser analisado utilizando-se alguns fatores comensuráveis, como proposto por Reed (1995), na Figura 2.27.



Fonte: Adaptada de Reed, 1995.

FIGURA 2.27 Fatores de influência na moagem.

A frequência de colisões do meio de moagem sobre as partículas aumenta com a diminuição do diâmetro das esferas e com o aumento da velocidade de rotação e do tempo de moagem. A velocidade é limitada pela necessidade de se manter as esferas em uma zona ideal de impacto. O tempo, por sua vez, é eficaz somente até a produção de determinado tamanho de partícula (Figura 2.28). Assim, embora o aumento do número de colisões seja obtido pela redução do diâmetro dos corpos moedores, deve-se observar a maior eficiência das esferas grandes no início da moagem, o maior custo das esferas pequenas e o seu desgaste mais rápido. A carga de bolas pequenas de moagem é relacionada também com a finura desejada do material moído, pois as menores esferas são as principais responsáveis pela quebra final das partículas pequenas.



Fonte: Adaptada de Ribeiro, 2001.

FIGURA 2.28 Evolução do grau de moagem de quatro diferentes matérias-primas cerâmicas. % do retido (resíduo) em peneira de abertura de 71 μm .

A probabilidade de impacto das partículas aumenta para um maior número de partículas, ou seja, na moagem a úmido, isso acontece aumentando-se a concentração de sólidos na barbotina e reduzindo-se o teor de aglomerados. Por outro lado, a viscosidade deve ser suficientemente alta por três razões:

- Para formar um filme no meio de moagem, protegendo-o contra o desgaste;
- Para manter as partículas na zona de impacto;
- Para minimizar o deslizamento do material na parede do moinho (por esse mesmo motivo são utilizados ressaltos na parede do moinho).

À medida que a moagem decorre, um maior número de partículas é gerado, favorecendo o processo. No entanto, a concentração de sais solúveis pode aumentar excessivamente a viscosidade, e a utilização de um defloculante se faz necessária, principalmente no período final da moagem.

O aumento do número de partículas geradas por colisão depende das características das partículas a serem moídas, ou seja, da sua dureza, resistência mecânica e tenacidade à fratura. Para partículas de maior resistência é importante a ação dos corpos moedores grandes. Além disso, a eficiência de moagem é maior para corpos moedores e revestimentos de maior dureza (alumina/alumina). Aglomerados são mais difíceis de romper por impacto, sendo, dessa forma, importante a ação de um defloculante para aumentar a eficiência de impacto e facilitar a moagem.

2.2.3.3 Definição dos parâmetros de moagem

a) Carga de corpos moedores, distribuição de tamanhos e relação com a dimensão do moinho.

Como discutido previamente, a carga de corpos moedores vai depender do tamanho de partícula dos materiais alimentados e do tamanho final desejado, da densidade dos corpos moedores e do porte do moinho. A quantidade de corpos moedores (kg) a ser utilizada em um moinho é calculada com a Equação 2.19:

$$\text{Carga de esferas} = V_u \times d_{\text{esferas}} \times (\text{CE}/100) \times (\text{FE}/100) \quad (2.19)$$

Onde:

Carga de esferas: carga ou quantidade de esferas (corpos moedores), [kg]

V_u : volume útil do moinho, [l]; (1 litro = $10^3 \text{ cm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$)

d_{esferas} : densidade das esferas ou corpos moedores, [kg/l]; (1 kg/l = $1 \text{ g/cm}^3 = 10^3 \text{ kg/m}^3$)

CE: coeficiente de enchimento ou taxa de ocupação aparente das esferas, [%]; em geral de 50 a 55%

FE: Fator de empacotamento, [%]; em geral 60%

Para nosso exemplo, utilizaremos os dados do fabricante, já apresentados na Tabela 2.1 no início do item 2.2.3.1. Para todos cálculos, ao longo do texto, foi escolhido o moinho MTD 340 com revestimento de sílica e esferas de sílica:

V_u : 26.990 litros ou 26,99 (m^3)

d_{esferas} : 2,6 kg/l

CE: 0,5

FE: 0,6

$$\text{Carga de esferas} = 26990 \cdot 2,6 \cdot 0,5 \cdot 0,6 = 21.052,2 \text{ kg}$$

Conferência

Esse é um valor muito próximo ao recomendado pelo fabricante – 21.000 kg (Tabela 2.1) – e corresponde

a razão de carga $21052,2 \text{ kg}/26,99 \text{ m}^3 = 780 \text{ kg}/\text{m}^3$, exatamente o valor encontrado na Tabela 2.5.

A relação indicada na Equação 2.19, utilizando um $FE = 0,60$, dá bons resultados práticos, contudo, como vimos anteriormente, o fator de empacotamento e a quantidade de esferas podem ser determinados experimentalmente em laboratório, desde que considerada a carga máxima, recomendada pelo fabricante (como visto na Tabela 2.1).

Moinhos de pequeno volume devem ser carregados com um conjunto de corpos moedores de tamanhos menores do que para moinhos de grandes dimensões. Assim, a carga de corpos moedores deve ser distribuída em função do diâmetro do moinho, mas em geral, tem-se:

- 40 – 50%: corpos moedores de pequeno diâmetro;
- 25 – 30%: corpos moedores de diâmetro intermediário;
- 25 – 30%: corpos moedores de grande diâmetro.

A Tabela 2.6 fornece uma indicação da distribuição do tamanho dos corpos moedores em relação às dimensões do moinho, o que tipicamente pode ser requisitado ao fabricante.

TABELA 2.6 Percentual de distribuição de tamanho da carga de corpos moedores em relação ao volume útil do moinho.

Vol. útil do moinho (litros) / % corpos moedores	Diâmetros das esferas (mm)				
	20	30	40	50	60
50	70	30			
100	50	50			
250	40	40	20		
500	25	50	25		
1000		50	50		
1500		40	40	20	
2000		30	40	30	
3000			25	50	25
> 3000			30	40	30

Fonte: Bristot, 1996.

Em moinhos pequenos, como os utilizados em laboratório, uma carga de 80% de esferas de 12 mm e 20% de 20 mm apresenta bons resultados de moagem (Setz, 2019).

O carregamento inicial de um moinho industrial parte de corpos moedores com diâmetros grandes de até 60 mm, uma proporção de corpos médios e, como limite inferior, corpos com diâmetros de ~20 mm. Ao longo do tempo, repõem-se uma fração de esferas grandes, mas, após um prazo de até 6 meses de uso, é necessário esvaziar todo moinho e reclassificar os corpos, retirando-se os muito pequenos, danificados e/ou com acentuada perda de esfericidade, de modo a recompor a carga de projeto (ver item 2.2.3.5).

b) Distribuição granulométrica inicial e final do material a ser moído

A moagem de um material constituído de partículas grossas (e/ou de elevada tenacidade) exige corpos moedores de diâmetro maior e, se ele deve ser finamente moído, é necessário uma grande parte de corpos moedores de pequeno diâmetro, de maneira a aumentar os pontos de contato e a área de superfície total.

No item 2.2.3.2–III–a (Tamanho máximo e mínimo dos corpos moedores), foi apresentado que o tamanho de partícula máximo do material alimentado deve ser ~0,7 mm para corpos moedores de 60 mm.

A grande vantagem dos moinhos de bolas, em relação aos outros moinhos, é a grande capacidade de produção, o que justifica seu amplo uso nas cerâmicas tradicionais. Todavia, quando se almeja a produção de partículas

menores que 10 μm (alguns autores consideram $\sim 5 \mu\text{m}$), deve-se considerar a substituição dos moinhos de bolas pelo moinho vibratório ou pelo moinho atritor. Esses apresentam um menor tempo de moagem, um menor consumo de energia e um menor desgaste do meio (revestimento e corpos moedores) na moagem de granulometrias mais finas (Reed, 1995). Observa-se que dimensões de partículas muito pequenas são necessárias, na indústria de louças, basicamente para poucas substâncias, como na moagem de corantes usados na produção de esmaltes.

c) Densidade da substância a ser moída

Quando a densidade do material a ser moído é alta, por exemplo, maior do que $2,5 \text{ g/cm}^3$, devem ser empregados corpos moedores de alta densidade ($3,4 \text{ g/cm}^3$), o que reduz o seu desgaste e aumenta a eficiência de moagem – a relação de densidades recomendada é na ordem de $d_{\text{esferas}} - d_{\text{mat-primas}} = 3,4 - 2,5 = 0,9$ (Sacmi, 2010). Outra vantagem do uso de corpos de alta densidade, na moagem por via úmida, é que eles são mais efetivos até em barbotinas de maior densidade, já que a resistência exercida pela barbotina, inclusive as de alta viscosidade, independe da densidade do corpo moedor.

d) Carga das matérias-primas no moinho

A quantidade de matérias-primas (MPs) a serem moídas deve ser suficiente para, ao menos, cobrir os corpos moedores. Preferencialmente, é aconselhável um volume de MPs maior do que o volume de vazios, de modo que a queda dos corpos moedores que caem em “cascata” seja amortecida. Esse amortecimento é também favorecido pela viscosidade da barbotina, de forma que a barbotina deve envolver todas as esferas. Como regra, quantidades menores de MPs são moídas em um tempo bem curto, mas com o perigo de sobreaquecimento do moinho, além de um maior desgaste do revestimento e dos corpos moedores. Por exemplo, para uma carga de corpos moedores de 50% do volume do moinho (com FE = 60%, o volume de interstícios é de 20%), a quantidade de MPs deverá ser maior que 20% do volume do moinho, isto é, $> 0,2 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ou 200 litros/m^3 . Evidentemente que quanto maior for a quantidade de MPs, mais longo será o tempo de moagem, mas, via de regra, vale mais explorar ao máximo o volume útil disponível do moinho (Sacmi, 2010).

O limite superior da carga de matérias-primas é estabelecido pelo espaço livre mínimo que pode ser deixado no moinho. Quando esse espaço for de 25% do volume do moinho, o limite superior de matérias-primas é de aproximadamente $20 + 25 = 45\%$ do volume do moinho. Como dito, em um enchimento alto do moinho, o tempo de moagem resulta mais longo, e a capacidade de moagem (kg do material moído por hora) diminui. Em geral, o fabricante do moinho fornece algumas indicações.

No item 2.2.3.1, vimos que a Sacmi (2021) recomenda na carga de corpos moedores + material a moer, um mínimo de 85% do volume útil do moinho para a moagem da massa e 75% na moagem de fritas.

Para o cálculo da carga de material seco e de líquido (água), empregam-se as Equações 2.20 e 2.21, conhecidas como “Fórmula Geral do Carregamento do Moinho”:

$$\text{Carga de material seco} = (CE/100) \times V_u \times d_{\text{barbotina}} \times (CS/100) \quad (2.20)$$

$$\text{Carga de líquido} = (CE/100) \times V_u \times d_{\text{barbotina}} \times (CL/100) \quad (2.21)$$

Onde,

Carga de material seco, [kg]

Carga de líquido, [kg]

V_u : volume útil do moinho obtido do manual ou medido, [l]

CE: coeficiente de enchimento de moinho, [%]; em geral de 45% a 55%

$d_{\text{barbotina}}$: densidade da barbotina, [kg/l]

CS: conteúdo de sólido na barbotina, [%]; em geral de 68 a 72%

CL: conteúdo de líquido na barbotina, [%]; CL = 100-CS

Por exemplo,

$$V_u = 26.990 \text{ litros}$$

$$d_{\text{barbotina}} = 1,73 \text{ kg/l}$$

$$d_{\text{sólidos (matérias-primas)}} = 2,65 \text{ kg/l}$$

$$CS = 68\%$$

$$CL = 32\%$$

$$CE = 45\%$$

$$\text{Carga de material seco} = (45/100) \cdot 26990 \cdot 1,73 \cdot (68/100) = 14.287,97 \text{ kg}$$

$$\text{Carga de líquido} = (45/100) \cdot 26990 \cdot 1,73 \cdot (32/100) = 6.723,75 \text{ kg}$$

É claro que, se o conteúdo de sólidos representa 68% da massa total, a carga de líquido pode ser calculada por uma simples regra de três. Todas essas relações vêm das conhecidas equações utilizadas no cálculo do conteúdo de sólidos (CS) e do conteúdo de líquido (CL) de uma barbotina, que são dadas pelas Equações 2.22 e 2.23.

$$CS = \frac{M_{\text{sólidos}}}{M_{\text{barbotina}}} \times 100 \quad (2.22)$$

$$CL = \frac{M_{\text{líquido}}}{M_{\text{barbotina}}} \times 100 \quad (2.23)$$

Onde,

CS: conteúdo de sólido na barbotina, [%]

CL: Conteúdo de líquido na barbotina, [%]

M sólidos: massa de sólidos utilizados na preparação da barbotina, [kg].

M barbotina: massa da barbotina; massa sólidos + massa de líquido utilizada, [kg].

M líquido: massa de líquido (água) utilizada na preparação da barbotina, [kg];

De outro modo, das Equações 2.22 e 2.23 obtém-se também a carga de líquido (M líquido) pela Equação 2.24, que representa a regra de três mencionada anteriormente:

$$M_{\text{líquido}} = CL \times \frac{M_{\text{sólidos}}}{CS} \quad (2.24)$$

Conferência:

$$M_{\text{Total}} = M_{\text{sólidos}} + M_{\text{líquido}} = 14287,97 + 6723,75 = 21.011,71 \text{ kg}$$

$$\text{Volume total} = \text{Massa total} / d_{\text{barbotina}} = 21.011,71 / 1,73 = 12.145,5 \text{ litros}$$

Considerando o $V_u = 26.990$ litros, teremos:

Volume ocupado do moinho = $12145,5 \times 100 / 26990 = 45\%$ (matematicamente não poderia ser diferente, já que o coeficiente de enchimento (CE) foi de 45%).

Se considerarmos que o volume ocupado pelas esferas (Equação 2.19 e Figura 2.22) é de 50%, com 20% de interstícios, 25% da barbotina fica acima do volume ocupado pelas esferas, ou seja, a ocupação total das esferas + barbotina é igual a 75%. Esse é o índice indicado pelo fabricante na moagem de fritas. Como dito anteriormente (e no item 2.2.3.1), para a moagem da massa o valor mínimo de ocupação é de 85%. Assim, se quisermos aumentar o enchimento, teremos que utilizar o CE = 55%. Com esse valor chegamos em uma carga de material seco igual a 17.463,07 kg e carga de líquido igual a 8.217,91 kg. Na prática industrial, a altura do enchimento do moinho pode

ser medida/conferida periodicamente, utilizando-se a porta de inspeção.

Outro modo de determinar a carga de material seco é realizado ao ser considerado o preenchimento do moinho pelo pó seco. Nesse caso, utiliza-se a Equação 2.25, o que garante o volume ocupado pelas matérias-primas dentro do moinho.

$$\text{Carga de material seco} = V_u d_{\text{sólidos}} \times (\text{CE}/100) \quad (2.25)$$

Onde,

Carga de material seco: carga ou quantidade de matérias-primas (massa seca, etc.), [kg]

V_u : volume útil do moinho obtido do manual ou medido, [l]

$d_{\text{sólidos}}$: densidade das matérias-primas ou do material a ser moído, [kg/l]

CE: coeficiente de enchimento ou volume de ocupação do moinho pelo material seco, [%]; em geral de 20 a 25% do moinho.

Por exemplo,

$V_u = 26990$ litros

$d_{\text{sólidos}} = 2,65$ kg/l

CE = 20% (valor idêntico ao volume de vazios entre as esferas de moagem, como na Tabela 2.4 e na Figura 2.24)

$$\text{Carga de material seco [kg]} = 26990 \cdot 2,65 \cdot (20/100) = 14.304,7 \text{ kg}$$

Conferência:

Carga de esferas + carga de material seco = 21052,2 + 14304,7 = 35.356,9 kg

Volume ocupado (esferas e material seco): 21052,2 (kg)/2,6 (kg/l) + 14304,7 (kg)/2,65 (kg/l) = 13.495 litros = 50% de ocupação do volume útil do moinho.

É possível determinar o volume da barbotina pela Equação 2.26 e o volume de líquido (volume de água na barbotina) pela Equação 2.27:

$$M_{\text{sólidos}} = V_{\text{barbotina}} \times d_{\text{sólidos}} \times \frac{(d_{\text{barbotina}} - 1)}{(d_{\text{sólidos}} - 1)} \quad (2.26)$$

$$V_{\text{líquido}} = V_{\text{barbotina}} \times \frac{(d_{\text{sólidos}} - d_{\text{barbotina}})}{(d_{\text{sólidos}} - 1)} \quad (2.27)$$

Onde,

$M_{\text{sólidos}}$: massa de sólidos utilizados na preparação da barbotina, [kg]

$V_{\text{barbotina}}$: volume da barbotina, [kg/l]

$d_{\text{sólidos}}$: densidade dos sólidos ou matérias-primas, [kg/l]

$d_{\text{barbotina}}$: densidade da barbotina, [kg/l]

$V_{\text{líquido}}$ = volume de líquido (água) utilizado na preparação da barbotina, [litros]

Em nosso exemplo,

Carga de material seco ($M_{\text{sólidos}}$) = 14.304,7 kg

$d_{\text{sólidos}} = 2,65$ kg/l

$$d_{\text{barbotina}} = 1,73 \text{ kg/l}$$

$$M_{\text{sólidos}} = V_{\text{barbotina}} \times d_{\text{sólidos}} \times (d_{\text{barbotina}} - 1) / (d_{\text{sólidos}} - 1)$$

$$14.304,7 = V_{\text{barbotina}} \times 2,65 \times (1,73 - 1) / (2,65 - 1)$$

$$V_{\text{barbotina}} = 12.201 \text{ litros}$$

$$V_{\text{água}} = 12.201,2 \times (2,65 - 1,73) / (2,65 - 1)$$

$$V_{\text{água}} = 6.803 \text{ litros}$$

Se considerarmos a densidade da água = 1 kg/l, o volume de água encontrado é bastante próximo ao valor da M líquido calculado anteriormente (6.723,75 kg), e o volume ocupado pela barbotina é igual a 45,1% do volume do moinho.

Observa-se que, da quantidade de água a ser adicionada (Equações 2.21, 2.24 ou 2.27) deve ser descontada a umidade das matérias-primas, como veremos no exemplo do Apêndice, posteriormente.

e) Revestimento do moinho e corpos moedores

Podem-se empregar diversos tipos de materiais para o revestimento e para os corpos moedores. Na cerâmica de mesa, a composição das matérias-primas utilizadas na massa não é alterada pelo desgaste dos revestimentos/corpos moedores, contudo, esse cuidado deve ser considerado na moagem de algumas substâncias que compõem os esmaltes. Na Tabela 2.7, são apresentados os conjuntos (revestimento/corpos moedores) mais comumente usados em moinhos de massa e esmaltes.

TABELA 2.7 Conjuntos mais comuns usados em moinhos de massa e esmalte.

Moinhos de Massa	
Revestimento	Corpos Moedores
Sílica	Sílica
Alumina	Alumina
Borracha	Sílica
Borracha	Alumina
Moinhos de Esmalte	
Revestimento	Corpos Moedores
Porcelana	Sílica
Alumina	Alumina

Fonte: Sacmi, 2010.

Com exceção dos moinhos de massa com revestimento de borracha, não é recomendável que se empreguem revestimentos e corpos moedores com densidades diferentes. A eficiência de moagem é maior para o par alumina/alumina (revestimento do moinho/corpos moedores) e vai diminuindo até o par borracha/sílica (ACIMAC, 2000):

Revestimento/corpos:

- Alumina – alumina
- Alumina – sílica
- Borracha – alumina
- Sílica – sílica
- Borracha – sílica

O chamado revestimento de longa duração da Sacmi LCUBE (Long Life Lining), mostrado na Figura 2.29, combina a fácil manutenção do revestimento de borracha com a resistência, longa duração e maior eficiência de moagem da alumina. Esse novo sistema antidesgaste é obtido pela vulcanização da borracha em torno de tijolos de alumina especialmente projetados para esse fim. Esse material compósito, conforme o fabricante, otimiza a durabilidade do revestimento (duram mais do que o dobro do tradicional de borracha) e, ao mesmo tempo, aumenta a eficiência energética (mesmo consumo de energia, porém maior produção) (Sacmi, 2021).

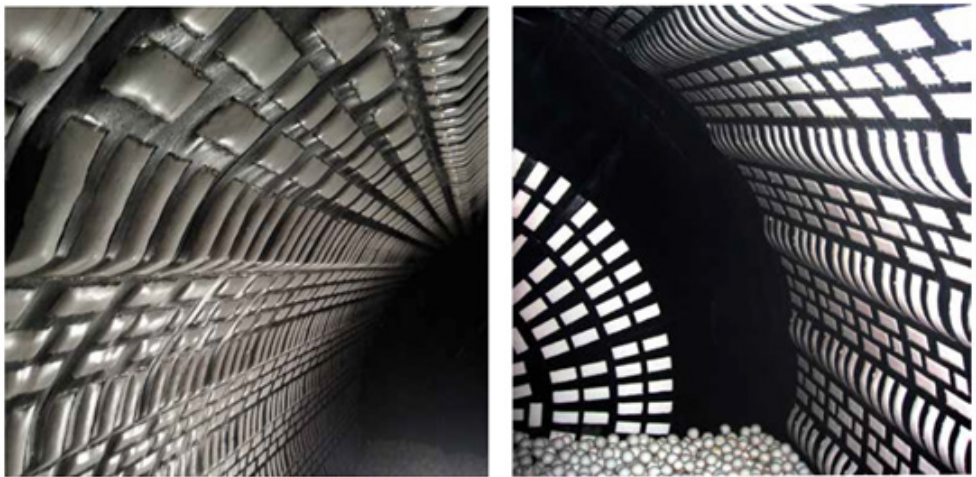


FIGURA 2.29 Moinho revestido com painel compósito de borracha-tijolo de alumina.

f) Síntese dos conceitos descritos.

Os cálculos e as explicações teóricas já apresentados, apontam caminhos para o estudo e aprimoramento das operações de moagem, além das recomendações gerais. Cabe aos engenheiros e técnicos de cada indústria, no entanto, encontrar os melhores parâmetros de operação do moinho que, via regra, variam com o tempo de operação e as alternâncias da qualidade das matérias-primas. Uma síntese das indicações dadas pela Sacmi (2010) é apresentada a seguir.

Principais fatores que influenciam a moagem:

- Velocidade do moinho;
- Carga de corpos moedores (razão de carga, conjunto, tipo);
- Carga de material ou de sólidos (tipo, granulometria inicial e granulometria final desejada).

A otimização dos parâmetros de operação de um moinho, fatores supracitados, reduz ao mínimo a energia consumida e o desgaste do revestimento e dos corpos moedores, além de diminuir a quantidade de energia dissipada sob a forma de calor, devido ao atrito/fricção.

Velocidade do moinho: a velocidade de rotação do moinho deve favorecer as condições que otimizam o rolamento e o impacto em cascata dos corpos moedores. A velocidade periférica (respeitando-se o intervalo de 0,6-0,7 da velocidade crítica (v_c); $v_c = 133 \cdot D^{1/2}$, em m/min) deve ser de aproximadamente:

- 95 – 125 m/min para esferas de média a baixa densidade
- 75 – 85 m/min para esferas de alta densidade

Portanto, para uma aproximação, é possível se obter bons resultados em relação ao diâmetro (D) do moinho, aplicando-se:

- $D > 1,5\text{m}$; $v = 60\% v_c$
- $D < 1,5\text{m}$; $v = 70\% v_c$

Carga de corpos moedores: o nível da carga de corpos moedores deve atingir até a metade do moinho ou um pouco acima (50 – 55% do volume, isto é, 50 – 54% do diâmetro). Isso significa as seguintes razões de carga (massa de corpos moedores em relação ao volume do moinho):

- 700 – 800 kg/m^3 ; corpos moedores de baixa densidade (2,4 g/cm^3)
- 800 – 900 kg/m^3 ; corpos moedores de média densidade (2,7 g/cm^3)
- 1000 – 1100 kg/m^3 ; corpos moedores de alta densidade (3,4 g/cm^3)

A carga do conjunto de corpos moedores deve ser escolhida em função da granulometria inicial das matérias-primas e granulometria final do material moído, considerando também as dimensões do moinho. Como orientação, essa carga deve ser composta de:

- 45 – 55% de corpos moedores de pequeno diâmetro (20 – 30 mm)
- 25 – 30% de corpos moedores de diâmetro médio (40 – 50 mm)
- 20 – 25% de corpos moedores de diâmetro grande (50 – 60 mm)

Carga de matérias-primas: a carga de material seco a ser moído deve ser tal que preencha os vazios entre os corpos moedores (20-25% do volume do moinho). É recomendável introduzir um excesso de material, sólidos + líquido, até um máximo de 25% do volume do moinho, acima da linha dos corpos moedores. Assim, a barbotina de moagem totaliza cerca de 45% do volume do moinho. Acrescenta-se ainda que o fator de empacotamento e o volume aparente das esferas podem ser determinados experimentalmente, para maior precisão.

2.2.3.4 Processo de carregamento do moinho

Uma vez recebida a ficha de carregamento, o setor de preparação de massa providencia o carregamento dos moinhos. Esse setor normalmente é constituído de:

- Boxes das matérias-primas a granel;
- Boxes de matérias-primas em *big bags* e sacos;
- Silos de matérias-primas;
- Moinhos e turbo-dissolutores;
- Peneiras e unidades de deferrização;
- Tanques de estocagem e movimentação de barbotina;
- Filtro-prensa;
- Extrusoras (marombas);
- Atomizador;
- Sistemas de bombeamento e tubulações.

As matérias-primas brutas adquiridas a granel são estocadas em boxes de concreto (Figura 2.30), como é o caso de argilas, caulins, areia de quartzo, etc. Já as matérias-primas pré-elaboradas, geralmente em malha ABNT 200, como os feldspatos, dolomita, calcita, quartzo, entre outras, são fornecidas em *big bags* e sacos e estocadas em locais apropriados (Figura 2.31). Algumas empresas armazenam todas ou algumas dessas matérias-primas em silos metálicos ou caixões de madeira para evitar a contaminação.



FIGURA 2.30 Matéria-prima estocada em boxes de concreto.



FIGURA 2.31 Matéria-prima estocada em big bags.

O carregamento do moinho pode se dar de três diferentes formas: manual, semiautomática e automática.

Manual: esse sistema é adotado por pequenas empresas. A carga do moinho é acondicionada em carrinhos de mão metálicos (aço inox), e cada carrinho é pesado vazio numa balança digital de plataforma e então é carregado e novamente pesado. São usados tantos carrinhos quanto forem necessários ao peso úmido de cada matéria-prima. Uma vez preparada toda a carga, os carrinhos são içados por elevador ou empilhadeira, até a plataforma dos moinhos e descarregados. Devido à pequena dimensão da boca do moinho, geralmente é usado um funil em aço inox para auxiliar na introdução de matérias-primas, água de moagem e defloculante. Completado o carregamento, o moinho é fechado e posto a rodar. Nesse caso, em que todas as matérias-primas são moídas juntas, o tempo de moagem para a barbotina atingir os parâmetros de resíduo em malha ABNT 325, densidade e viscosidade é da ordem de 16 horas, podendo variar para mais ou para menos em função da granulometria inicial das matérias-primas.

Algumas empresas, contudo, moem as matérias-primas não plásticas (os duros) separadas daquelas plásticas e, posteriormente, fazem a mistura de ambas para obter a barbotina com as características desejadas. Desse modo, o quartzo, o feldspato e a dolomita e/ou calcita são introduzidos no moinho com um pouco de argila, caulim e bentonita, além da água de moagem. O tempo de moagem pode também variar em função da granulometria inicial e das características finais desejadas. Tendo atingido as características estipuladas, a barbotina é descarregada e armazenada no tanque. As matérias-primas plásticas restantes, como caulim e argila, ou passam por um turbo-dissolutor, ou são moídas por 1 hora no moinho de bolas, indo juntar-se aos materiais duros já moídos. Os retalhos e as peças cruas provenientes da conformação, sem contaminação, passam por um turbo-dissolutor e são armazenados em tanque próprio. Essa barbotina é adicionada às demais suspensões, de modo controlado, para acertar a densidade e melhorar a plasticidade da barbotina final. Os fluxogramas das Figuras 2.32 e 2.33 resumem as operações de moagem.

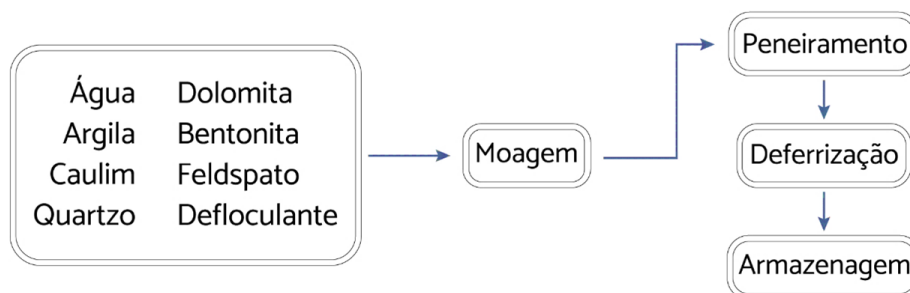


FIGURA 2.32 Moagem conjunta de matérias-primas plásticas e não plásticas.

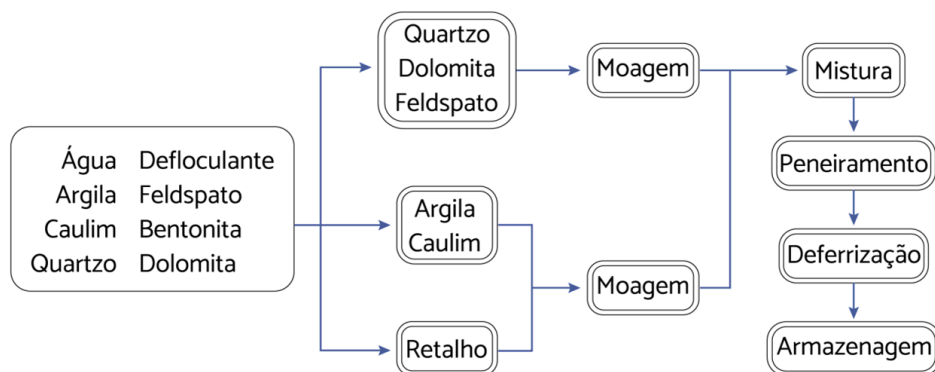


FIGURA 2.33 Moagem separada de matérias-primas plásticas e não plásticas.

Após o descarregamento do moinho e a passagem pelo turbo-dissolutor, e antes da armazenagem nos tanques, as barbotinas passam por um conjunto de peneiras, geralmente circulares, de malha ABNT 270 (53 μm) ou malha 200 (74 μm), e por um sistema de deferrização de eletroímã (Figura 2.34) ou barras magnéticas.

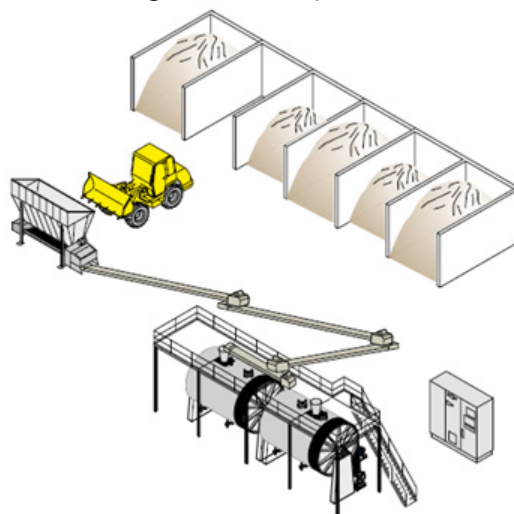
Ao cabo da moagem e reunidas as barbotinas num só tanque, constituindo a barbotina final, ali deve permanecer em constante agitação para homogeneizar as três cargas e evitar a sedimentação.



Fonte: Servitech, 2021.

FIGURA 2.34 Sistema de deferrização. A: Filtro magnético. B: Filtro deferrizador.

Semiautomática: nesse caso, as matérias-primas são movimentadas por pás carregadeiras e empilhadeiras e depositadas numa moega dotada de balança. Uma vez atingido o peso desejado, é acionada uma correia transportadora que leva os materiais até o moinho (Figura 2.35) ou para o turbo-dissolutor.



Fonte: Sacmi, 2021.

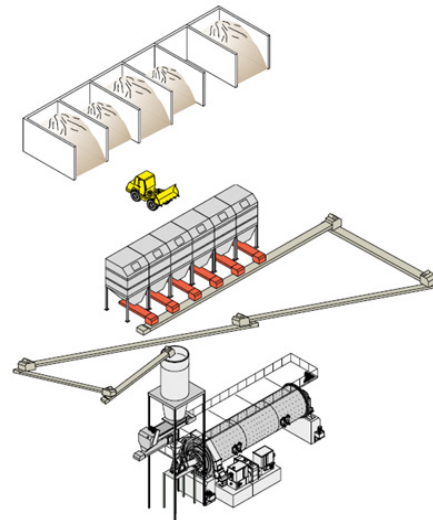
FIGURA 2.35 Carregamento semiautomáticos. O operador coloca cada matéria-prima na balança.

Automática: o processo de carregamento automático consiste num conjunto de silos alinhados (um para cada matéria-prima) dotados por um sistema extrator-pesador (Figura 2.36) e um sistema de correias transportadoras ou um circuito fechado de carregamento através de propulsores pneumáticos. Um sistema de programação controla a descarga de cada silo de forma sequencial, de modo a atingir a massa de cada matéria-prima necessária à formulação. Esse sistema leva em consideração a umidade das matérias-primas para a determinação dos respectivos pesos úmidos e da quantidade de água de moagem. Uma correia transportadora (ou um sistema pneumático) coleta toda a carga e alimenta o moinho (Figura 2.37) e/ou o turbo-dissolutor.



Fonte: Sacmi, 2021.

FIGURA 2.36 Silos de estocagem com unidade de pesagem.



Fonte: Sacmi, 2021.

FIGURA 2.37 Carregamento automático. Dosagem por extratores-pesadores para cada matéria-prima.

2.2.3.5 Manutenção dos moinhos e controle dos corpos moedores

O meio de moagem, revestimento do moinho (sílica, borracha, alumina) e corpos moedores, sofrem um desgaste natural decorrente do uso. Em razão disso, é necessário um estoque permanente de material do revestimento e de corpos moedores de tamanhos médio e grande. Além da inspeção e manutenção diárias do sistema de acionamento do moinho, a cada 15 dias o revestimento e o nível da carga de corpos moedores devem ser inspecionados.

Quando o revestimento atinge a espessura crítica, conforme recomendação do fornecedor ou pela experiência do responsável pelo setor, deve ser trocado. O nível da carga de corpos moedores geralmente é controlado por uma régua, e sua manutenção se dá pela adição de corpos moedores de tamanho grande. A carga de corpos moedores do moinho deve ser descarregada e reclassificada de acordo com seus respectivos tamanhos e pesos, completando-a com o material de estoque. A periodicidade dessa ação depende do tipo de revestimento/corpos moedores, podendo ser mensal ou até semestral.

Uma boa opção é se realizar o cálculo em um período de desgaste dos corpos moedores (Equação 2.28), como forma de padronizar os procedimentos de controle. De acordo com Ferrari (1985):

$$\Delta P = P_i - P_f + P_a \quad (2.28)$$

Onde,

ΔP : Perda em peso das esferas

P_i : Peso da carga inicial

P_f : Peso final da carga após o período considerado

Pa: Peso das esferas eventualmente adicionadas

O número de revoluções no tempo considerado é utilizado para estimar a quantidade de esferas a ser introduzida, a fim de manter constante a carga do moinho (Equação 2.29):

$$A = \Delta P / Nt \cdot 10^{-5} \quad (2.29)$$

Onde,

A: quantidade de esferas grandes a ser adicionada a cada 100 mil revoluções (aproximadamente, a cada 100 horas de trabalho contínuo)

Nt: número total de revoluções no período considerado

ΔP : Perda em peso das esferas (Equação 2.28)

Quando o moinho estiver com o revestimento e/ou a carga de corpos moedores novos, é recomendável que seja carregado com água e areia de quartzo e posto a rodar até se obter uma regularização mínima da superfície do revestimento e/ou dos corpos moedores. Após esse procedimento, o moinho deve ser cuidadosamente lavado antes de receber a primeira carga de matérias-primas. Um eventual aumento do resíduo em malha ABNT 325 pode ocorrer, obrigando um aumento do tempo de moagem para reduzi-lo.

2.2.3.6 Barbotina de moagem e seu controle

A barbotina de moagem, ou simplesmente barbotina, é uma suspensão aquosa das matérias-primas (massa) resultante da turbo-dissolução e/ou da moagem de matérias-primas minerais.

Independentemente do processo de conformação escolhido – estado plástico, barbotina ou atomizado –, a massa cerâmica tem origem na barbotina preparada para o processo objetivo. Isso significa que para cada um desses processos, uma barbotina com características singulares de densidade, viscosidade, sólidos em suspensão e resíduo em malha ABNT 325, e de acordo com sua formulação, isto é, os percentuais de matérias-primas plásticas e não plásticas, é única para todos processos.

Os principais fatores que determinam as propriedades das barbotinas e que devem ser controlados são os seguintes:

- Água de moagem (pH, dureza, turbidez)
- Distribuição granulométrica das partículas
- Densidade aparente
- Viscosidade
- Conteúdo de sólidos em suspensão

Cada empresa tem a sua rotina de acompanhamento e controle dos processos. No caso do moinho descontinuo tipo Alsing, tendo ele atingido o número de horas previsto de moagem, o moinho é desligado e uma amostra da barbotina (~1 litro) é coletada e levada ao laboratório para a realização dos testes de conformidade dos parâmetros. Nele são determinadas as eventuais correções da carga e/ou sua liberação. Na maioria das fábricas as matérias-primas plásticas são turbo-dissolvidas ou moídas separadamente das não plásticas, sendo a ambas posteriormente misturadas na misturadora ou tanque de barbotina. Outras fábricas moem todas as matérias-primas juntas. Tanto em uma quanto em outra situação os controles dos parâmetros da barbotina final são os mesmos.

A descrição dos equipamentos e procedimentos de análises é apresentada no Capítulo 12. Faz-se aqui somente uma listagem dos principais tipos de controle, com breve comentário.

Controle da viscosidade. O controle da viscosidade da barbotina vai desde um procedimento rápido até um mais preciso de acordo com as disponibilidades do laboratório.

O processo mais simples e largamente empregado na indústria cerâmica é o uso do viscosímetro capilar ou de fluxo; o instrumento mais difundido para isso é o copo Ford.

Outro procedimento de controle da viscosidade é por meio do viscosímetro de torção Gallenkamp (Capítulo 12), com o resultado expresso em graus (muito utilizado para medir o grau de tixotropia antes da colagem).

Quando os controles da viscosidade exigem uma informação mais completa, utiliza-se o viscosímetro rotacional Brookfield. Os viscosímetros rotacionais proporcionam resultados mais confiáveis e permitem um posterior tratamento dos dados, inclusive em tempo real, podendo estar *on line* do laboratório ao chão de fábrica.

Controle da densidade aparente. Para o controle rotineiro da densidade aparente da barbotina utiliza-se o picnômetro.

Controle do teor de sólidos em suspensão. A determinação do teor de sólidos em suspensão dá-se pela secagem de um volume de 100 cm³ de barbotina em estufa a 110°C.

Controle do resíduo de peneira. Geralmente o controle do resíduo (ou do retido) é realizado utilizando-se uma peneira de malha ABNT 325 (45 µm). Um volume de 100 cm³ de barbotina é passado na peneira e o material retido é removido e secado em estufa até peso constante, que será o teor de resíduo em malha ABNT 325. Além de avaliar a eficiência de moagem de cada moinho, quando a indústria dispõe de microscópio ou lupa binocular, é recomendável observar a natureza do resíduo para detectar a presença de eventuais contaminantes.

2.2.3.7 Peneiramento

Ao término da moagem, estando a barbotina dentro dos parâmetros requeridos, o laboratório libera o moinho para descarga. No caminho para o tanque de armazenamento, geralmente a barbotina passa por uma peneira circular com duas telas (Figura 2.38), sendo a superior de malha ABNT 170 e a inferior com malha ABNT 270 (dependendo da viscosidade da barbotina e do tipo de matéria-prima, a indústria pode optar por malhas diferentes). A produtividade depende do grau de finura do material (tempo de moagem) e da densidade e viscosidade da barbotina. Na sequência, a barbotina passa por um processo de deferrização (Figura 2.34) para a remoção de contaminantes magnéticos presentes nas matérias-primas, os quais causam pintas coloridas (pretas, marrons) no produto acabado. É indispensável uma rotina de inspeção e limpeza das telas da peneira e dos elementos do deferrizador.



Fonte: Servitech, 2021.

FIGURA 2.38 Peneira vibratória de aço inoxidável.

2.2.3.8 Armazenamento

A barbotina descarregada é armazenada em tanques de concreto, fibra ou aço em formato circular ou octogonal e dotados de agitador, rodando de 12 a 16 rpm. Para uma boa homogeneização e “maturação” da barbotina é recomendável que ela permaneça no tanque de 24 a 48 horas.

2.3 APÊNDICE

2.3.1 Exemplo prático de carregamento de um moinho de bolas

No item 2.2.3.3, utilizamos a Equação 2.19 para calcular o carregamento dos corpos moedores e a Equação 2.20 para calcular o carregamento do material a ser moído. Aqui, consideraremos o carregamento de uma massa (proporção escolhida de matérias-primas) de acordo com uma formulação selecionada, a fim de incluir a umidade das matérias-primas no cálculo.

Para se saber o valor exato da carga de matérias-primas de um moinho, são fundamentais alguns dados obtidos tanto no manual de instruções do moinho quanto em testes laboratoriais e semi-industriais. Esses dados incluem:

- Capacidade útil do moinho: é o espaço disponível para as matérias-primas, a água e os corpos moedores. É o volume efetivo expresso em litros (l), $V_{\text{útil}} = \pi \cdot L \cdot D^2 / 4$ (L: comprimento interno e D: diâmetro interno);
- Conteúdo de sólidos na barbotina de moagem (CS): é dado pela razão da massa de sólidos e a massa da barbotina. Geralmente varia de 68 a 72%;
- Conteúdo de líquido na barbotina (CL): é dado pela razão da massa de líquido e a massa da barbotina. $CS + CL = 100\%$;
- Densidade da barbotina: é expressa em g/cm^3 ou kg/l ($1\text{g/cm}^3 = 1000\text{kg/m}^3 = 1\text{ kg/l}$). Está vinculada ao CS e ao CL (e depende das densidades do sólido e do líquido). Geralmente varia de 1,6 a 1,85 kg/l ;
- Carga de material seco: é a carga do material a moer em base seca, [kg];
- Carga de líquido: é a massa de líquido (água) utilizada na moagem, para compor a barbotina de moagem, [kg];
- Carga de corpos moedores ou esferas: é a carga alimentada de esferas, [kg];
- Fator de empacotamento das esferas: é a relação entre o volume real/volume aparente das esferas. Juntamente com a carga de esferas, é importante para se estimar o volume ocupado pelas esferas (e pelas matérias-primas), determinando-se, assim, o volume livre do moinho.

Consideramos o moinho de bolas da Sacmi modelo MTD 340, conforme o exemplo já apresentado (Equação 2.20), e as seguintes informações para uma carga a ser moída:

- Revestimento: sílica
- Corpos moedores: sílica
- Volume útil: 26.990 litros
- Densidade da barbotina: 1,73 kg/l

Conteúdo de sólidos em suspensão: $CS = 68\%$

- Coeficiente de enchimento do moinho: $CE = 45\%$
- Densidade do líquido (água): 1 kg/l

Como visto:

$$\text{Carga de material seco} = (CE/100) \times V_u \times d_{\text{barbotina}} \times (CS/100)$$

$$\text{Carga de material seco} = (45/100) \cdot 26990,173 \cdot (68/100) = 14.287,97 \text{ kg}$$

Essa é a carga de matérias-primas secas, que representa 100% da composição do material a ser moído (seco). A Tabela 2.8 apresenta a composição da carga e a umidade de cada matéria-prima – escolhidas para nosso exemplo – e os resultados dos cálculos que serão explicados na sequência.

TABELA 2.8 Composição da carga de matérias-primas e umidade de cada matéria-prima. Valores calculados de

Matérias-primas	Composição (%)	Massa seca (kg)	Umidade (%)	Massa úmida (kg)
Caulim	49,41	7059,7	12	8022,4
Argila	5,40	771,6	28	1071,6
Feldspato	12,96	1851,7	2	1889,5
Quartzo	22,50	3214,8	3	3314,2
Dolomita	0,83	118,6	3	122,3
Bentonita	2,70	385,8	0	385,8
Chamote	6,20	885,9	1	894,8
Total	100	14287,97		15700,53

Determinação da massa seca: para a composição (%) dada na Tabela 2.8, aplica-se a regra de três para determinar a composição mássica das matérias-primas:

$$\begin{array}{l} \text{Carga de material seco} \quad - 100\% \\ x \quad \quad \quad \quad \quad - \% \text{ de cada matéria-prima} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Ex. para o caulim: } 14287,97 \text{ kg} \times 49,41\% = x \times 100\% \\ x = 7059,7 \text{ kg} \end{array}$$

Determinação da massa úmida: tendo em vista que as matérias-primas estocadas na fábrica raramente se encontram absolutamente secas, deve-se determinar a sua umidade e recalcular a carga, levando-a em consideração a umidade, ou seja, deve-se pesar um pouco mais de cada matéria-prima. Esse procedimento é diário no preparo das cargas. Deve-se calcular as respectivas massas das matérias-primas úmidas:

$$\begin{array}{l} \text{Massa seca do componente} \quad - (100\% - \text{umidade do componente}) \\ x \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad - 100\% \end{array}$$

Por exemplo, para o caulim, considerando-se 100% = caulim úmido; 88% = caulim seco (100% - 12% de umidade); e x = massa de caulim úmido a ser carregada:

$$\begin{array}{l} 7059,7 \text{ kg} \times 100\% = x \cdot 88\% \\ x = 8022,4 \text{ kg} \end{array}$$

Quantidade de água de moagem: Calcula-se a massa de líquido a ser introduzida no moinho e, depois, desconta-se a água introduzida pelas matérias-primas úmidas.

Como visto:

$$\text{Carga de líquido} = (CE/100) \times V_u \times d_{\text{barbotina}} \times (CL/100)$$

$$\text{Carga de líquido} = (45/100) \cdot 26990,173 \cdot (32/100) = 6.723,75 \text{ kg}$$

A massa de água introduzida no moinho pelas matérias-primas úmidas é determinada pela diferença entre as cargas seca e úmida (Tabela 2.8), ou seja:

$$\begin{aligned} \text{Massa de água nas matérias-primas} &= \text{Massa úmida} - \text{Massa seca} \\ &= 15700,53 - 14287,97 = 1.412,6 \text{ litros} \end{aligned}$$

A massa de água nas matérias-primas significa uma economia, assim, esse valor deve ser subtraído da carga de líquido calculada (M líquido):

$$\begin{aligned} \text{Massa água de moagem} &= M \text{ líquido} - M \text{ água nas matérias-primas} \\ &= 6.723,75 - 1.412,6 = 5.311,15 \text{ kg} \end{aligned}$$

Portanto, o volume de água de moagem a ser introduzido no moinho:

$$\begin{aligned} V \text{ de água de moagem} &= \text{Massa água de moagem} / d \text{ líquido} \quad ; d_{\text{água}} = 1 \text{ kg/litro} \\ &= 5311,15 / 1 = 5.311,15 \text{ litros} \end{aligned}$$

Quantidade de eletrólito: os eletrólitos ou defloculantes são aditivos orgânicos ou inorgânicos empregados como auxiliares de moagem para desaglomerar as partículas e diminuir a viscosidade. O defloculante mais empregado é o silicato de sódio. A quantidade a ser adicionada, sempre referida ao peso seco, é dada pela Equação 2.30.

$$M_{\text{defloculante}} = (M_{\text{sólidos}} \times \text{Teor}_{\text{defloculante}}) / 100 \quad (2.30)$$

Onde,

M defloculante: massa de defloculante, [kg]

M sólidos: massa de sólidos ou carga do material a ser moído, [kg]

Teor de defloculante: deve ser determinado em laboratório, em geral 0,3%

Em nosso exemplo,

$$M \text{ defloculante} = (14.287,97 \times 0,3) / 100 = 42,86 \text{ kg}$$

Para a formulação escolhida, os testes de laboratório devem contemplar também a curva de deflocação da barbotina, estabelecendo experimentalmente o teor ideal de defloculante. Durante a moagem, os materiais solubilizados podem aumentar a viscosidade, devendo-se adicionar mais silicato de sódio, geralmente no final da moagem. As provas semi-industriais auxiliam nas correções finais.

2.4 BIBLIOGRAFIA

1. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Moinho de Bolas. Determinação do Índice de Trabalho: NBR 11376. Rio de Janeiro, 1990.
2. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 8826:2014 Materiais refratários - Terminologia. Rio de Janeiro, 2014.
3. ACIMAC. Preparation of raw materials and forming of ceramic tiles, Publisher SALA, 2000.
4. Ballvé, M. P., Bragança, S. R., Novos fundentes para produção da porcelana de ossos, *Cerâmica* 56 (2010) 57-65.
5. Barba, A., Beltrán, V. Felíu, C., Garcia, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V., *Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas*, 2ª Ed., Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, Espanha, 2002.
6. Bragança, S.R., Desenvolvimento de uma cerâmica triaxial utilizando vidro como fundente e relação entre microestrutura e propriedades tecnológicas, tese doutorado, PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, RS, 2002.
7. Bragança, S.R., Bergmann, C. P., Porcelain Casting Slips Formulated with Waste Glass, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 6, 2 (2009) 264–269.
8. Bragança, S.R., Bergmann, C.P., Hübner, H., Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 3761–3768.
9. Bragança, S.R, Lengler, H.C.M., Bergmann, C.P., Rocha com espodumênio como fundente para massas cerâmicas tradicionais, *Cerâmica* 56 (2010) 291-299.
10. Bragança, S.R, Lengler, H.C.M., Bergmann, C.P., Wollastonite as a Flux for Ceramics Bodies, *Materials Science Forum* 727-728 (2012) 1016-1021.
11. Bristot, V.M., Máquinas e equipamentos para cerâmica, Ed. Luana, Criciúma-SC, 1996.
12. Callister, W.D., Rethwisch, D.G., *Ciência e Engenharia de Materiais*, LTC, Rio de Janeiro, 2018.
13. Campos, L.J.F., Silva, P.H., Mazzinghy, D.B., Tavares, L.M., Campos, P.H.A., Galéry, R., O índice de trabalho de Bond para moagem de bolas (BWI) é uma variável aditiva? XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa Belo Horizonte-MG, 2019.
14. Carty, W.M., Pinto, B., Effect of filler size on the strength of porcelains bodies, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 23, 2 (2002) 95-104.
15. Carty, W.M., Senapati, U., Porcelain - raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *J. Am. Ceram. Society* 81, 3–20, 1998.
16. Carus, L.A., Bragança, S.R., Bone china formulated with waste glass, *Advances in Applied Ceramics*, 112, 3 (2013) 169-175.
17. Che, S.C., Iaquaniello, G., Olivieri, L., Selection of refractory for thermal oxidizers on gas streams con-

- taining fluorine, *Environmental Progress* 21, 2 (2002) 116-120.
18. Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., *Introduction to the Rock-Forming Minerals*, 3a edição, Berforts Information Press, Stevenage, Hertfordshire, UK, 2013.
 19. Eppler, R.A., Obstler, M., *Understanding glazes*, The Amer. Ceram. Soc., Westerville-OH, USA, 2005.
 20. Ferrari, R., *Manuale della macinazione con i mulini a tamburo rotante*, Faenza Editrice, 1985.
 21. Heaney, P.J. et al. (editores). *Silica - Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*. Mineralogy Society of America, Washington, D.C. (1994).
 22. Klein, C., Hurlbut Jr, C.S. *Manual of Mineral Science, Twenty-Second Edition*, John Wiley & Sons, New York, 1993.
 23. Klein, G., *Application of feldspar raw materials in the silicate ceramics industry*, *Interceram*, 50 (1), 2001.
 24. Konta, J., *Properties of ceramic raw materials*, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1981.
 25. Lengler, H. C. M., *Controle da porosidade em fases vítreas formadas pela ação de fundentes em cerâmicas gresificadas*, tese doutorado, PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, RS, 2006.
 26. Marino, L.F.B., Boschi, A.O., *A Expansão Térmica dos Revestimentos Cerâmicos. Parte VI: Comparação Entre os Efeitos das Adições de Calcita, Dolomita e Talco*, *Cerâmica Industrial*, 5, 6 (2000) 21-23.
 27. Mattyasovszky-Zsolnay (1957), em Bragança, 2002.
 28. Moraes, R. O., Hechet, C., *Rochas e Minerais Industriais - Principais depósitos minerais do Brasil*, v. IV-B, DNPM, 1996.
 29. Motta, J.F., Cabral, M., Tanno, L.C., Zanardo, A., *As matérias-primas cerâmicas. Parte II: Os Minerais Industriais e as Massas da Cerâmica Tradicional*. *Cerâmica Industrial*, 7, 1 (2002) 33-40.
 30. Rado, P., *An introduction of technology of pottery*, Pergamon press, 2nd ed., Oxford England, 1988.
 31. Pontes, I.F., Almeida, S.L.M., *Talco. Rochas e Minerais Industriais - CETEM*, 2005.
 32. Reed, J., *Principles of ceramic processing*, Wiley-Interscience, 2nd ed., New York, 1995.
 33. Ribeiro, M.J.P.M., Abrantes, J.C.C., *Moagem em Moinho de Bolas: Estudo de algumas Variáveis e Otimização Energética do Processo*, *Cerâmica Industrial*, 6 (2), 2001.
 34. Sacmi, *Ceramic technology. Sanitaryware*, SACMI IMOLA SC, Imola, 2010.
 35. Santos, P. S., *Ciência e Tecnologia de Argilas*, 2ª Edição, Ed. Blucher, 1989.
 36. Schüller, K.H., *Porcelain*, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., (1979) 1-6.
 37. Setz L.F.G., da Silva A.C., *O processamento cerâmico sem mistério*, Ed. E. Blucher, São Paulo, 2019.
 38. Shairer, J.F., *Melting relations of the common rock forming oxides*. *J. Amer. Cer. Soc.*, 40 (7), 1957.

39. Sinton, C.W., Raw materials for glass and ceramics: sources, processes, and quality control, John Wiley and Sons, New Jersey, 2006.
40. Souza, F., Bragança, S.R., Thermogravimetric analysis of limestones with different contents of MgO and microstructural characterization in oxy-combustion, *Thermochimica Acta* 561 (2013) 19–25.
41. Warshaw, S.I, e Seider, R. (1967), em Bragança, 2002.
42. Wilson, I.R., Santos, H.S., Santos, P.S., Caulins brasileiros: Alguns aspectos da geologia e da mineralogia, *Cerâmica* 44, 287/288 (1998).
43. Van Vlack, L., Propriedades dos materiais cerâmicos, Ed. Edgar Blücher, 1973.
44. Worrall, W.E., Clays and ceramics raw materials, 2 ed., Elsevier, London, 1986.
45. Zimmer, A., Bragança, S.R., *Journal of Environmental Management*, A review of waste glass as a raw material for whitewares 244 (2019) 161–171.

2.5 BIBLIOGRAFIA NA WEB

1. Andrade, M.C., Sampaio, J.A, Luz, A.B., Buoso, A., Rochas e Minerais para Cerâmica de Revestimento, Rochas e Minerais Industriais – CETEM/2005. <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1084/1/27.%20RMIsCER.REVESTIMENTO%20ok.pdf>. Acessado em 2021.
2. CETEM. Tratamento de Minérios. Cap. 4, Figueira, H.V.O, Luz, A.B., Almeida, S.L.M. CETEM, Rio de Janeiro – 5ª edição. 2010. <http://livroaberto.ibict.br/handle/1/949>. Acessado em 2021.
3. CPRM. Serviço Geológico do Brasil. <http://www.cprm.gov.br/publique/CPRM-Divulga/Canal-Escola/Os-Muitos-Usos-do-Diatomito-1296.html>. Acessado em 2021.
4. PEI, Porcelain Enamel Institute, Website: www.porcelainenamel.com/. Acessado em 2021.
5. Mineralogical Society. <https://www.minersoc.org/images-of-clay.html>. Acessado em 2021.
6. Museu Heinz Ebert. <https://museuhe.com.br> > Minerais > Silicatos. Acessado em 2021.
7. SACMI. MTD, MTC e MMC Mills. Website: www.sacmi.com. Acessado em 2021.
8. Webmineral. <http://www.webmineral.com/>. Acessado em 2021.

Agradecimentos pela permissão de uso de imagens

Grupo Sacmi (Sacmi, Sama, Riedhammer) e Servitech Equipamentos Cerâmicos.

3.1 CONCEITO DE MASSA CERÂMICA

“Massa cerâmica” é a denominação dada ao conjunto de matérias-primas plásticas e não plásticas misturadas numa proporção estabelecida de acordo com uma formulação e destinada à manufatura de um produto cerâmico. Usualmente, essa expressão é aplicada ao resultado da mistura, da homogeneização e do processamento do conjunto de matérias-primas, conferindo-lhe um estado de consistência adequado ao processo de conformação.

Tendo em vista o tipo de cerâmica, suas características e o processo tecnológico a ser adotado, são definidos os tipos e as quantidades das matérias-primas plásticas e não plásticas que irão compor a massa cerâmica.

Os grandes produtores/fornecedores de matérias-primas cerâmicas já caracterizam a composição química e mineralógica, a perda ao fogo, a reologia, a granulometria, a plasticidade, a dilatometria, o comportamento na secagem e na queima, a cor de queima, etc., de tal modo que facilita a sua inserção na fórmula. Tendo definidos os critérios de seleção das matérias-primas, parte-se para os testes de laboratório, juntando as matérias-primas nos percentuais, em peso, a fim de se determinar a formulação desejada.

Na fase de laboratório, pode-se adotar o método de tentativas, adicionando/retirando ou modificando os percentuais das matérias-primas até atingir os resultados desejados para o produto final. Esse método pode ser facilitado e os objetivos mais rapidamente alcançados utilizando-se a “fórmula de Seger ou fórmula molecular”. Outros métodos de formulação utilizam o auxílio de diagramas de fases, técnicas estatísticas e modelos matemáticos, dentre os quais destacam-se o planejamento de experimentos com misturas (delineamento estatístico de misturas cerâmicas) e o método de aditividade ou modelo aditivo linear.

3.2 ESTADO DE CONSISTÊNCIA DA MASSA: GRANULADO, PLÁSTICO E BARBOTINA

As cerâmicas de mesa são conformadas por prensagem, colagem e extrusão/torneamento. Em cada uma dessas rotas de produção, a mistura de matérias-primas deve ser realizada com uma exata quantidade de água, a fim de atingir a consistência desejada da massa. Assim, a dosagem e formulação de uma massa cerâmica são otimizadas de acordo com o tipo escolhido de conformação. Notadamente, uma massa plástica, para ser extrudada, precisa de considerável grau de plasticidade, a qual é obtida por meio de maiores quantidades de argilas

plásticas (ver Capítulo 10).

O estado de consistência, portanto, advém da mistura das matérias-primas com a água, de modo a alcançar um estado *granulado*, destinado à prensagem; *plástico*, utilizado na extrusão/torneamento; ou de *suspensão* (barbotina), empregado na colagem (convencional ou colagem sobre pressão).

Pelo menos quatro estados de consistência podem ser identificados na mistura de um líquido a um pó cerâmico. Em quantidade crescente de líquido, a partir do pó seco, têm-se os seguintes estados:

- Granulado/atomizado;
- Plástico;
- Pastoso;
- Suspensão com elevada concentração de sólidos, denominada como “barbotina” na indústria cerâmica.

A consistência de determinada massa é função de vários parâmetros (Reed, 1995):

- Quantidade, distribuição e propriedades físico-químicas da fase líquida;
- Quantidade, tamanho e empacotamento das partículas;
- Tipos, quantidades e distribuição dos aditivos adsorvidos na superfície das partículas;
- Forças entre as partículas, as quais podem ser repulsivas ou atrativas.

À medida que se adiciona líquido a um pó, as partículas secas vão aderindo às superfícies molhadas de outras partículas, formando um aglomerado de maior tamanho. As forças de ligação no aglomerado são: as forças capilares do líquido, as forças de coagulação entre partículas e as forças de floculação propiciadas por um aditivo/ligante adsorvido. Quando o estado de aglomerado é otimizado, tem-se a massa granulada utilizada em processo de prensagem. Isso pode ser alcançado pela molhagem da massa por um líquido aspergido ou, indiretamente, pela secagem, como ocorre nos atomizadores (Capítulo 4).

O aumento da quantidade de água causa a aglomeração quase total, formando uma massa coesiva, que é uma massa de comportamento plástico, já que apresenta resistência ao cisalhamento e é capaz de sofrer deformação plástica. A plasticidade é acentuada quando uma fração significativa de partículas é de tamanho submicro-métrico e as partículas estão coaguladas, como ocorre, normalmente, pelo recobrimento das partículas pela fração coloidal das argilas (a ligação de superfícies de cargas opostas é chamada de coagulação heteropolar) (Reed, 1995). Exemplos de processo que utilizam massas plásticas são a extrusão, o torneamento e a prensagem plástica.

A adição de mais líquido diminui o empacotamento, deixando a massa saturada. Nesse estado, há a perda de comportamento plástico, ou seja, o material praticamente não tem compressibilidade e resistência à deformação, já que se esparrama como um líquido viscoso. O estado pastoso é utilizado para argamassas e concretos.

A perda de resistência ao cisalhamento de uma pasta com a introdução de mais líquido (e/ou defloculantes) leva à formação do estado de suspensão: as partículas estão afastadas umas das outras, formando uma estrutura descontínua, e dispersas no meio líquido. Nesse estado, a massa apresenta considerável fluidez e pode escoar sobre seu próprio peso. Em uma relação ótima de líquido/sólidos (aproximadamente em uma concentração de 70% de sólidos e 30% de água), as suspensões são chamadas de barbotinas. Quando estáveis por determinado tempo, as barbotinas estão prontas para serem utilizadas no processo de colagem.

3.3 FORMULAÇÕES, FORMAS DE APRESENTAÇÃO E EXEMPLOS

3.3.1 Método de Seger

A fórmula desenvolvida pelo professor Hermann Seger para formulação de fritas para os esmaltes foi adaptada para a formulação de massas cerâmicas. O emprego de *softwares* nos cálculos das formulações ace-

lerou o processo. A base da fórmula de Seger é a classificação dos óxidos em três grandes grupos de acordo com a valência, o que, de certo modo, corresponde à atividade de cada óxido na massa cerâmica. Assim, considerando R um íon metálico qualquer, a expressão geral da fórmula de Seger tem os termos seguintes:



Onde,

$RO + R_2O = 1$ (somatório molar; básicos); monovalentes e divalentes

R_2O_3 = como regra geral, é Al_2O_3 ; (anfótero); trivalentes

RO_2 = preferencialmente SiO_2 (ácidos); tetravalentes e pentavalentes (R_2O_5)

O emprego da fórmula de Seger requer a análise química de todas as matérias-primas componentes da massa cerâmica em termos dos óxidos presentes, os quais são enquadrados em um dos três grupos (Tabela 3.1). Observa-se que, diferentemente do que ocorria na época de Seger, atualmente, outros óxidos, como B_2O_3 e Al_2O_3 , podem ser considerados como formadores de vidros.

TABELA 3.1 Classificação dos óxidos conforme Seger.

$RO + R_2O$ Fundentes básicos ou alcalinos	R_2O_3 Anfóteros, neutros ou viscosos	RO_2 Formadores de vidro ou ácidos
PbO	Al_2O_3	SiO_2
Na_2O	B_2O_3	ZrO_2
K_2O	Fe_2O_3	SnO_2
LiO		TiO_2
FeO		
SrO		
BaO		
ZnO		
CaO		
MgO		

Na fórmula de Seger, os três grupos são expressos por meio das quantidades molares dos óxidos referidos a 1 mol de $RO + R_2O$, cujo somatório é igual a 1. Por isso, essa fórmula também é denominada de "fórmula unitária". Um mol de qualquer substância é igual à soma das massas atômicas dos elementos que a compõem. Assim, por exemplo, um mol de água (H_2O) é igual a:

$$2 \times H = 2; \quad 1 \times O = 16; \quad \text{Total} = 18 \text{ g/gmol}$$

O cálculo da fórmula de Seger pode ser facilmente compreendido por meio de exemplos. Vamos considerar inicialmente a partir da composição química da massa, depois a partir da proporção das matérias-primas e, por fim, calcularemos uma massa (em peso) a partir da fórmula de Seger.

3.3.1.1 Cálculo da fórmula de Seger a partir da composição química da massa

A Tabela 3.2 mostra a composição química da massa para ilustrar a determinação da fórmula de Seger.

TABELA 3.2 Composição química da massa para o cálculo de Seger e respectiva composição expressa pela fórmula de Seger.

Composição	(%) em peso	PM. Peso Molecular (g/gmol)	Número de moles (% em peso/PM)	Fórmula de Seger
SiO ₂	70,75	60,0	1,179	14,36
Al ₂ O ₃	22,89	102,0	0,224	2,73
Fe ₂ O ₃	0,50	160,0	0,003	0,04
CaO	0,65	56,0	0,012	0,14
MgO	0,39	40,0	0,010	0,12
K ₂ O	3,11	94,0	0,033	0,40
Na ₂ O	1,72	62,0	0,028	0,34
Total	100,00	-	1,49	-

Obs. Os valores mostrados na tabela estão arredondados, mas os cálculos foram realizados com todas as casas decimais. O cálculo direto pode levar a uma pequena discrepância nos valores.

Detalharemos todo cálculo feito para SiO₂ da Tabela 3.2 (o procedimento para os outros óxidos é o mesmo): O percentual da sílica na composição é 70,75% e seu peso molecular é 60 (Si = 28 + 2×O = 32).

*O cálculo do número de moles da SiO₂ será: (%) em peso/peso molecular = 70,75/60 = 1,179

Para o cálculo de Seger precisamos primeiro o somatório do número de moles dos óxidos básicos:
CaO + MgO + K₂O + Na₂O = 0,012 + 0,010 + 0,033 + 0,028 = 0,08

*Número de Seger para a sílica: Número de moles da SiO₂/Soma do número de moles dos óxidos básicos:
1,179/0,08 = 14,36.

A expressão final da fórmula de Seger – óxidos básicos, anfóteros e ácidos – para a composição dada na Tabela 3.2 é mostrada na Tabela 3.3. O somatório dos óxidos básicos é sempre igual a 1, resultado da divisão dos componentes pelo seu somatório:

\sum óxidos básicos para fórmula geral de Seger = 0,012/0,08 + 0,010/0,08 + 0,033/0,08 + 0,028/0,08 = 0,14 + 0,12 + 0,40 + 0,34 = 1

\sum óxidos anfóteros para fórmula geral = 0,224/0,08 + 0,003/0,08 = 2,73 + 0,44 = 2,77

\sum óxidos ácidos para fórmula geral: 1,179/0,08 = 14,36

TABELA 3.3 Fórmula geral de Seger para a composição da Tabela 3.2.

Óxidos básicos	RO + RO ₂	1,00
Óxidos anfóteros	R ₂ O ₃	2,77
Óxidos ácidos	RO ₂	14,36

3.3.1.2 Outros estilos de expressar a formulação molecular

Alguns autores utilizam outras notações em anteposição à fórmula de Seger. Pode-se calcular a denominada “fórmula equivalente para os óxidos anfóteros” de modo análogo à fórmula de Seger, fazendo a divisão do número de moles de cada componente pelo somatório do número de moles dos óxidos R₂O₃ (em nosso exemplo, Al₂O₃ + Fe₂O₃).

Outros autores mencionam que a notação de Seger perde seu sentido de uso para queima em temperaturas baixas (menores que 1000°C), já que os óxidos alcalinos terrosos deixam de ser fundentes (Epper e Obstler, 2006). Assim, pode ser conveniente utilizar a expressão de uma fórmula de massa pela razão molar. Esse cálculo apresenta-se a seguir:

Somatório do número de moles de todos os componentes:

$$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} = 1,179 + 0,224 + 0,003 + 0,012 + 0,010 + 0,033 + 0,028 = 1,49$$

*Razão molar para a sílica: Número de moles da sílica/Somatório do número de moles de todos os componentes = $(1,179/1,49) = 0,7913$

Essa notação é muito semelhante à expressão da composição química pelo percentual molar dos componentes:

*O cálculo do (%) molar para sílica será: Número de moles da sílica/Somatório do número de moles de todos os componentes $\times 100$ (conversão a 100%) = $(1,179/1,49) \times 100 = 79,13\%$

A Tabela 3.4 mostra esses modos alternativos à fórmula de Seger de expressar a formulação molecular e o percentual molar, cujo cálculo foi descrito anteriormente.

TABELA 3.4 Composição química (como na Tabela 3.2) e expressa em razão molar, (%) molar e fórmula equivalente.

Composição	(%) em peso	Número de moles	Razão molar	(%) molar	Fórmula Equivalente (Óxid. Anfot.)
SiO ₂	70,75	1,179	0,7913	79,13	5,19
Al ₂ O ₃	22,89	0,224	0,1507	15,07	0,99
Fe ₂ O ₃	0,50	0,003	0,0021	0,21	0,01
CaO	0,65	0,012	0,0078	0,78	0,05
MgO	0,39	0,010	0,0066	0,66	0,04
K ₂ O	3,11	0,033	0,0222	2,22	0,14
Na ₂ O	1,72	0,028	0,0186	1,86	0,12
Total	100,00	1,49	1	100,00	-

Observa-se que o mesmo cálculo para a expressão da fórmula de Seger da sílica pode ser feito por meio da coluna referente ao (%) molar:

Soma dos óxidos básicos em (%) molar: $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} = 0,78 + 0,66 + 2,22 + 1,86 = 5,52$

*Seger para a sílica: (%) molar da SiO₂/Soma (%) molar dos óxidos básicos: $79,13/5,52 = 14,33$ (basicamente o mesmo valor encontrado anteriormente vide Tabela 3.2).

Desse modo, percebe-se que a diferença de valores entre a notação (%) molar e a de Seger vai ser sempre uma constante (a qual, na formulação presente, é 5,52).

3.3.1.3 Determinação do percentual de cada óxido de uma massa para o cálculo da fórmula de Seger

Para calcular a fórmula de Seger a partir da proporção das matérias-primas é preciso conhecer a composição química de cada matéria-prima (normalmente disponibilizada pelos fornecedores). A partir do valor total dos óxi-

dos (somatório de cada óxido de cada matéria-prima), procede-se como no exemplo anterior. Caso essa análise química não seja conhecida/fornecida, pode-se fazer uma aproximação, considerando o percentual molar de cada material. Por exemplo, observe a formulação na Tabela 3.5.

Segundo a formulação da Tabela 3.5, a Calcita (CaCO_3) fornece o CaO , mas, para se saber quanto há de CaO na calcita (2% na massa), calcula-se a fração molar do mesmo:

$$\text{CaCO}_3 = 100\text{g/gmol}$$

$$\text{CaO} = 56\text{g/gmol}$$

$$\text{CO}_2 = 44\text{g/gmol}$$

$$\text{A fração de CaO} = 56/100 = 0,56$$

$$\text{A contribuição de CaO da calcita na massa} = 2\% \times 0,56 = 1,12\%$$

TABELA 3.5 Massa (proporção de matérias-primas) para cálculo do percentual de óxidos (composição química).

Massa/ Matérias-primas	(%)
Caulim	38,0
Argila plástica	22,0
Feldspato sódico-potássico	25,0
Quartzo	13,0
Calcita	2,0
Total	100,0

O mesmo vale para as demais matérias-primas. Consideram-se as seguintes composições:

Caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); argila plástica ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); feldspato sódico-potássico ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$); e quartzo (SiO_2).

O quartzo fornece a SiO_2 na proporção de 1 (diferentemente do carbonato, 100% do quartzo é sílica).

$$\text{A contribuição de SiO}_2 \text{ do quartzo na massa} = 13\% \times 1 = 13,0\%$$

O feldspato (peso molecular total $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SiO}_2 = 618,2$) fornece:

$$\text{Na}_2\text{O}: 25\% \times 0,1 = 2,5\%$$

$$\text{K}_2\text{O}: 25\% \times 0,152 = 3,81\%$$

$$\text{SiO}_2: 25\% \times 0,582 = 14,56\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: 25\% \times 0,165 = 4,12\%$$

Obs.: A fração de cada óxido é sempre calculada pela relação dos pesos moleculares. Assim, tem-se os seguintes valores:

$$\text{A fração de Na}_2\text{O (peso molecular 62) no feldspato} \text{ é } 62/618,2 = 0,1003 = 0,1$$

$$\text{A fração de K}_2\text{O (peso molecular 94,2) no feldspato} \text{ é } 94,2/618,2 = 0,152$$

$$\text{A fração de SiO}_2 \text{ (peso molecular } 6 \times 60) \text{ no feldspato} \text{ é } 360/618,2 = 0,582$$

$$\text{A fração de Al}_2\text{O}_3 \text{ (peso molecular 102) no feldspato} \text{ é } 102/618,2 = 0,165$$

O caulim e a argila plástica, em nossa simplificação, têm a mesma composição (peso molecular total = 258) e totalizam 60% da massa. Eles fornecem:

$$\text{Al}_2\text{O}_3: 60 \times 0,395 = 23,72\%$$

$$\text{SiO}_2: 60 \times 0,465 = 27,91\%$$

$H_2O : 60 \times 0,139 = 8,37\%$ (não é necessário incluir nos cálculos)

Obs.: A fração de Al_2O_3 (peso molecular 102) será $102/258 = 0,395$
 A fração da SiO_2 (peso molecular 2×60) será $120/258 = 0,465$
 A fração de H_2O (peso molecular 2×18) será $36/258 = 0,139$

O percentual de óxidos da massa (similar a sua composição química) na Tabela 3.5 pode ser expresso, de modo simplificado, como na Tabela 3.6.

TABELA 3.6 Expressão da massa da Tabela 3.5 em proporção de óxidos.

Composição	Cálculo dos Componentes	Soma (%)	Conversão a 100%
SiO_2	$13 + 14,56 + 27,91$	55,47	61,13
Al_2O_3	$4,12 + 23,72$	27,84	30,68
CaO	1,12	1,12	1,23
K_2O	3,81	3,81	4,20
Na_2O	2,5	2,5	2,76
Total	-	90,74*	100

*O restante a 100% é equivalente a água na argila+caulim

3.3.1.4 Cálculo do percentual de cada óxido (composição química) de uma massa a partir da fórmula de Seger

Para utilizar a fórmula de Seger na formulação de uma massa, tanto no laboratório quanto na indústria, deve-se converter a receita fornecida pela fórmula de Seger no percentual de óxidos e, posteriormente, na proporção das matérias-primas.

É preciso considerar também que uma formulação de Seger pode ser convertida em diferentes matérias-primas mesmo que a composição química final seja a mesma. Diferentes matérias-primas vão apresentar um comportamento distinto na queima devido às peculiaridades de cada matéria-prima, as quais podem levar a diferenças nas reações químicas de queima. Isso significa a formação de diferentes proporções de fases, o que pode implicar em distintas propriedades físico-químicas de um produto cerâmico. Isso será abordado mais detalhadamente na descrição do processo de queima (Capítulo 6).

Utilizaremos, como exemplo, os valores da fórmula de Seger determinados anteriormente (Tabela 3.2), mostrados agora na Tabela 3.7.

TABELA 3.7 Receita de Seger para a determinação da composição química da massa (% de óxidos).

Composição	Valores (da fórmula) de Seger	PM. Peso Molecular (g/gmol)	PM \times Número de Seger	(%) de óxidos
SiO_2	14,36	60,0	861,6	70,75
Al_2O_3	2,73	102,0	278,46	22,87
Fe_2O_3	0,04	160,0	6,4	0,52
CaO	0,14	56,0	7,84	0,64
MgO	0,12	40,0	4,8	0,39
K_2O	0,40	94,0	37,6	3,09
Na_2O	0,34	62,0	21,08	1,73
Total			1217,78	100

Os passos do cálculo para a sílica são detalhados a seguir.

Primeiramente, converte-se o número de Seger da sílica para a proporção da razão do peso molecular, obtido multiplicando-se pelo Peso Molecular (PM).

$$\text{Número de Seger da sílica} \times \text{PM} = \text{Número de Seger da SiO}_2 \times \text{PM da SiO}_2 = 14,36 \times 60 = 861,6$$

Depois, divide-se o valor encontrado pelo somatório do PM \times Número de Seger de todos os componentes.

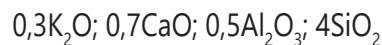
$$\% \text{ em peso sílica} = \text{PM} \times \text{Número de Seger da SiO}_2 / \sum \text{PM} \times \text{Número de Seger de todos os componentes} = (861,6/1217,78) \times 100 = 70,75\%$$

O valor 70,75% é idêntico ao da Tabela 3.2 (pequenas diferenças nos decimais podem ocorrer devido aos arredondamentos de valores, os quais, impreterivelmente, não devem ser feitos para cálculos de grandes volumes de matérias-primas).

A partir do percentual de óxidos, pode-se, por tentativa, determinar as matérias-primas selecionadas, cuja proporção deve satisfazer a receita escolhida.

3.3.1.5 Cálculo da proporção das matérias-primas a partir da fórmula de Seger

Alguns autores sugerem determinar a proporção das matérias-primas diretamente da fórmula de Seger, o que é, muitas vezes, utilizado na prática. De tal modo, parte-se de uma receita pronta expressa na fórmula molar de Seger e calcula-se o percentual de cada matéria-prima. Vejamos o cálculo a partir da seguinte receita:



Como regra de Seger, a soma de óxidos básicos ($\text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$) é igual à unidade. Serão usados para essa formulação os materiais quartzo (SiO_2), feldspato potássico ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e calcita (CaCO_3). Os seus respectivos pesos molares são apresentados na Tabela 3.8.

Afim de compor a Tabela 3.8 é preciso seguir certa lógica para tornar o cálculo mais simples. Eventualmente, em uma composição de vários óxidos e várias matérias-primas, talvez seja necessário mudar as escolhas de com qual óxido básico e/ou com qual matéria-prima deve-se iniciar. Assim, optamos por começar pelo K_2O (fração = 0,3), pois o único material que tem esse óxido, no caso o feldspato, fornece todo o teor de K_2O na composição. Além do K_2O , o feldspato fornece parte da alumina e da sílica, os quais devem ser completados por outras matérias-primas. O quartzo deve ser deixado por último, já que, por se tratar de um único óxido, facilita fechar o balanço.

O cálculo apresentado de modo esquemático na Tabela 3.8 é mostrado a seguir:

A partir da razão molar das matérias-primas, converte-se para o peso de cada material, multiplicando cada razão pelo respectivo peso molecular:

Feldspato.....	0,3 mol \times 556,2 g/mol =	166,9g
Caulim.....	0,2 mol \times 258,2 g/mol =	51,6g
Quartzo.....	1,8 mol \times 60 g/mol =	108g
Calcita.....	0,7 mol \times 100 g/mol =	70g
Massa Total.....		= 396,5g

TABELA 3.8 Cálculo da proporção das matérias-primas a partir da fórmula de Seger (0,3K₂O ; 0,7CaO; 0,5Al₂O₃; 4SiO₂). Feldspato (K₂O.Al₂O₃.6SiO₂), calcita (CaCO₃), caulim (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O) e quartzo (SiO₂).

Matérias-primas	PM (g/mol)	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Pesos (g)	(%)
Fórmula		0,3	0,7	0,5	4		
Feldspato	556	-	-	-	-	556 × 0,3 = 166,9	42,1
Aporte		0,3		0,3	1,8;(6 × 0,3)		
Resta		0,0		0,2	2,2		
Calcita	100	-	-	-	-	100 × 0,7 = 70	13,0
Aporte			0,7				
Resta			0,0				
Caulim	258	-	-	-	-	258 × 0,2 = 51,6	27,2
Aporte				0,2	0,4;(2 × 0,2)		
Resta				0,0	1,8		
Quartzo	60	-	-	-	-	60 × 1,8 = 108	17,63
Aporte					1,8		
Resta					0,0		
Soma		0,3	0,7	0,5	4	396,5	100

Os dados em gramas são facilmente convertidos em percentual, dividindo cada matéria-prima pela massa total:

$$\begin{aligned}
 &\text{Feldspato} \dots\dots\dots (166,9\text{g} / 396,5\text{g}) \times 100 = 42,1\% \\
 &\text{Caulim} \dots\dots\dots (51,6\text{g} / 396,5\text{g}) \times 100 = 13\% \\
 &\text{Quartzo} \dots\dots\dots (108\text{g} / 396,5\text{g}) \times 100 = 27,2\% \\
 &\text{Calcita} \dots\dots\dots (70\text{g} / 396,5\text{g}) \times 100 = 17,6\% \\
 &\text{Total} \dots\dots\dots = 100\%
 \end{aligned}$$

3.3.2 Método de aditividade ou modelo aditivo linear

Esse método parte do princípio que uma determinada propriedade de uma massa cerâmica pode ser simulada pela média aritmética dos valores individuais de cada matéria-prima. Por exemplo, a determinação da retração linear pode ser medida, conforme a Equação 3.1:

$$RLq = \sum_{i=1}^n RLq_i \cdot x_i \quad (3.1)$$

Onde,

RLq: Retração Linear de queima da massa, [%]

RLq_i: Retração Linear de queima do componente 'i', [%]

x_i: Fração do componente 'i' na formulação, [%]

De forma simples e direta, é possível conhecer a influência de cada material no resultado, o que facilita também sua troca ou substituição. No entanto, o método torna-se limitado à medida que aumentam as reações entre as matérias-primas. Assim, como regra, em formulações mais complexas, com maior número de componentes e em maiores temperaturas de queima, acentua-se a diferença entre os valores previstos e reais.

Dal Bó *et al.* (2011) apresentaram bons resultados para massas de relativa simplicidade, mas, para massas

com misturas entre feldspatos, carbonatos e talco, e até entre argilas e carbonatos, os erros foram maiores. Eles destacaram também excelentes resultados para a previsão de coeficientes dilatométricos de esmaltes e engobes cerâmicos.

3.3.3 Planejamento de experimentos com misturas

Em massas cerâmicas mais complexas, envolvendo um grande número de matérias-primas, é necessário equações igualmente mais complexas, as quais relacionam a variação de uma propriedade com os teores das matérias-primas. Por conseguinte, o método apresenta soluções para casos em que a alteração do percentual de um material implica no ajuste da proporção de outro.

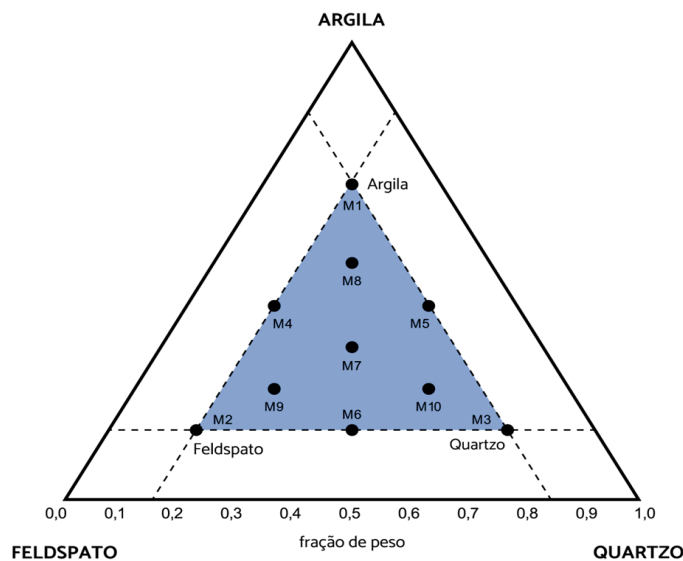
As Equações 3.2 e 3.3, a seguir, representam as condições necessárias ao planejamento de experimentos com misturas: as propriedades dependem da proporção dos componentes, e a soma da mistura é sempre 100%.

$$1 \geq x_i \geq 0, i = 1, 2, \dots, n \tag{3.2}$$

$$x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1 \tag{3.3}$$

No caso anterior, vimos um modelo de solução linear. Mas outros modelos matemáticos podem ser mais adequados, como o modelo quadrático, cúbico completo e cúbico especial.

No trabalho de Ngun *et al.* (2014), a argila, o quartzo e o feldspato são os componentes independentes, definidos nos ápices do diagrama ternário, deliberando-se os limites inferiores em 15% para cada componente. No método simplex {3,2} aumentado, gera-se uma restrição de composições em um triângulo de 6 composições, com um ponto central (centroide simplex) seguido de mais 3 pontos (rede simplex {3,2} aumentada), como mostrado na Figura 3.1.



Fonte: Adaptada de Ngun., 2014.

FIGURA 3.1 Sistema ternário da argila-feldspato-quartzo mostrando os 10 pontos das misturas projetadas.

Em Menezes *et al.* (2008), empregando três matérias-primas, a definição das misturas dos componentes a serem investigados foi concebida utilizando o planejamento simplex-centroide {3,2}, aumentado com pontos internos, cuja solução é dada na Tabela 3.9.

A partir dessas formulações, realiza-se uma série de testes em diferentes temperaturas, replicando os resultados (por exemplo, em quatro vias). Os dados são utilizados para calcular os coeficientes da regressão das equações, interativamente, utilizando algum programa estatístico, cuja análise dos parâmetros, como a análise da variância, permite estabelecer o melhor modelo para as variáveis de caracterização técnica (absorção de água, retração linear, densidade, módulo de ruptura, entre outras).

TABELA 3.9 Composições das misturas planejadas com simplex {3.2} aumentado.

Matéria-prima /planejamento da mistura	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
Argila vermelha	100	0	0	50	50	0	33,3	66,6	16,6	16,6
Granito (resíduo)	0	100	0	50	0	50	33,3	16,6	66,6	16,6
Caulim (resíduo)	0	0	100	0	50	50	33,3	16,6	16,6	66,6

Fonte: Menezes, 2008.

No referido trabalho (Menezes, 2008) foram determinadas as equações para queima em 1000°C utilizando o *software* Statistica 6.0 (StatSoft Inc., 2001) e estabeleceram-se as funções de absorção de água, de retração e de módulo de ruptura para as três matérias-primas (C, G e K):

Absorção de água (AA):

$$AA_{1000^{\circ}\text{C}} = 10,69C + 28,54G + 20,36K - 15,36CG - 5,75CK - 51,59CGK$$

Retração Linear (RL):

$$RL_{1000^{\circ}\text{C}} = 3,12C - 1,79G - 1,44K - 3,32CK + 1,36GK + 13,58CGK$$

Módulo de Ruptura (MR):

$$MR_{1000^{\circ}\text{C}} = 21,95C + 50,09G + 1,94K - 58,03CG - 10,52CK - 64,50GK + 209,40CGK + 153,46CG (C - G)$$

Por meio dessas equações foi possível variar as proporções das matérias-primas e obter resultados das simulações bastante próximos aos dados reais.

São sugeridas também algumas maneiras para simplificar os cálculos sem perder a exatidão dos resultados. Por exemplo, podem-se separar as matérias-primas em grupos, como no sistema triaxial – plásticos, fundentes e estruturais. Alternativamente, algumas restrições podem ser feitas, como estabelecer limites para as quantidades de materiais fundentes ou utilizar as misturas de argilas, considerando-as como uma só matéria-prima. Assim, o método pode ser simplificado e, ao mesmo tempo, utilizado para diversos propósitos de otimização de formulações, incluindo o uso de resíduos e materiais recicláveis (Menezes, 2008; Coronado, 2014; Correia, 2009), a seleção de argilas (Ngun, 2014) e em massas de faiança (da Silva e Hotza, 2009).

Os autores Myers e Montgomery (2002) e Cornell (2002) fazem a seguinte ressalva com relação a alguns trabalhos que utilizam a técnica de delineamento de misturas: “[...] normalmente não estudam a influência das demais variáveis que influenciam as características finais do produto cerâmico (granulometria, compactidade, as condições de queima, etc.), nem as respectivas interações”.

3.3.4 Apresentação das formulações

Como vimos, a composição de uma massa cerâmica pode ser expressa de diferentes maneiras. Comumente, encontra-se a composição química de acordo com a massa de cada óxido em percentual ou com a proporção das matérias-primas utilizadas. A Tabela 3.10 mostra os diferentes modos de expressar uma formulação.

A proporção de matérias-primas pode ser bastante específica e reflete, principalmente, a presença de materiais regionais. Vale destacar que o nome “Quartzo” (Tipo de formulação/Matérias-primas na Tabela 3.10) é usado para designar qualquer matéria-prima cujo principal mineral seja o quartzo, podendo ser uma areia quartzosa, um arenito ou outra rocha beneficiada – isso pode ser um tanto confuso para aqueles que não tem formação em cerâmica. Além disso, não são consideradas as impurezas presentes nesses materiais, como, por exemplo, a quantidade de quartzo na argila, a quantidade de argilomineral em um feldspato, entre outras.

A expressão pela análise quantitativa dos minerais (“Minerais” na Tabela 3.10) é a que melhor expressa as características de uma formulação. No entanto, a composição mineralógica depende da realização de análises pre-

cisas e onerosas, de modo que sua utilização é pouco comum. Isso é ainda mais verdadeiro na diferenciação dos argilominerais (por exemplo, % caulinita, % haloisita, etc.).

Observa-se que a "Análise química" não distingue, por exemplo, se a sílica está em sua forma amorfa ou cristalina. Isso é uma informação bastante importante, uma vez que a sílica cristalina exerce forte influência em diversas propriedades, como a dilatação térmica na queima do material.

A fórmula molecular expressa a composição de acordo com a quantidade molar ou razão molar das substâncias, e a fórmula de Seger apresenta a composição molar, considerando os óxidos básicos na base unitária. Ambas podem ser muito úteis para comparação e desenvolvimento de formulações. É claro que, após obter a fórmula desejada, será preciso sua conversão à proporção das matérias-primas, revelando-se os pesos de cada matéria-prima para seu uso industrial (item 3.3.1.5).

TABELA 3.10 Formas de expressar o percentual de componentes numa massa cerâmica.

Tipo de Formulação	Componente	(%)
Matérias-primas	Caulim	38,5
	Argila plástica	22,2
	Feldspato	26,2
	Quartzo	13,1
Minerais	Argilomineral	43,04
	Quartzo	26,46
	Feldspato	30,5
Análise química	SiO ₂	66,71
	Al ₂ O ₃	21,58
	Fe ₂ O ₃	0,47
	CaO	0,61
	MgO	0,37
	K ₂ O	2,93
	Na ₂ O	1,62
	Perda ao fogo	5,54
Fórmula Molecular ou (%) Molar	SiO ₂	79,20
	Al ₂ O ₃	15,07
	Fe ₂ O ₃	0,21
	CaO	0,78
	MgO	0,66
	K ₂ O	2,22
	Na ₂ O	1,86
	Fórmula de Seger	SiO ₂
Al ₂ O ₃		2,73
Fe ₂ O ₃		0,04
CaO		0,14
MgO		0,12
K ₂ O		0,40
Na ₂ O		0,34
RO+R ₂ O		1,00
R ₂ O ₃		2,77
RO ₂		14,36

Fonte: Adaptada de Norton, 1987.

Normalmente, em artigos, relatórios, etc., as formulações são expressas na forma de proporção das maté-

rias-primas. No entanto, quando se deseja fornecer informações mais completas, é necessário apresentar a análise química quantitativa e a análise mineralógica qualitativa (e quantitativa). Recomenda-se também informar a presença de contaminantes ou o teor máximo aceitável de algum óxido livre para cada matéria-prima, por exemplo, hematita (Fe_2O_3) < 0,5%.

3.3.4.1 Diferentes modos de apresentar a formulação da massa cerâmica

Os materiais de uma formulação são apresentados segundo certa ordem, como na Tabela 3.11. A proporção pode ser apresentada em base mássica (em g ou %) ou base volumétrica (em cm^3 ou %).

TABELA 3.11 Composição de uma barbotina de reaproveitamento de rebarbas ou de perdas genéricas (não contaminadas) em diferentes formas de apresentação.

Componente	Massa (g)	Massa (%)	Densidade (g/cm^3)	Volume [M_i/D_i] (cm^3)	Volume (%)
Rebarbas	2869,6	71,74	1,98	1449,3	56,31
Água	1107,6	27,69	1,00	1107,6	43,04
Silicato de sódio	18,8	0,47	1,37	13,7	0,53
Ligante PVA	4,0	0,1	1,27	3,15	0,12
Total	4000,0	100	-	2573,7	100

Para apresentar as matérias-primas na base de Volume (%), deve-se calcular a fração de volume de cada componente (f_i^v), a qual representa o seu volume pelo volume total. M_i e D_i são as respectivas massas e densidades dos componentes. Assim, pode-se calcular a fração volumétrica por meio da Equação 3.4:

$$f_i^v = 100 \cdot (M_i/D_i) / (\sum M_i/D_i) \quad (3.4)$$

Onde,

f_i^v : Fração de volume de cada componente, [%].

M_i : Massa de cada componente, [g].

D_i : Densidade de cada componente, [g/cm^3].

$\sum M_i/D_i$: Somatório da relação massa/densidade dos componentes, [cm^3].

Para o exemplo da Tabela 3.11, o cálculo da fração de volume é demonstrado a seguir:

$$\sum M_i/D_i = 2869,6\text{g}/1,98\text{g}/\text{cm}^3 + 1107,6\text{g}/1\text{g}/\text{cm}^3 + 18,8\text{g}/1,37\text{g}/\text{cm}^3 + 4,0\text{g}/1,27\text{g}/\text{cm}^3 = 2573,7 \text{ cm}^3$$

$$f^v \text{ das rebarbas} = 100 \times (1449,3/2573,7) = 56,01\%$$

$$f^v \text{ da água} = 100 \times (1107,6/2573,7) = 43,04\%$$

$$f^v \text{ do silicato de sódio} = 100 \times (13,7/2573,7) = 0,53\%$$

$$f^v \text{ do ligante} = 100 \times (3,15/2573,7) = 0,12 \%$$

Algumas vezes a massa é apresentada somente na forma volumétrica. As proporções em massa a partir das bases em volume podem ser calculadas usando a Equação 3.5 (Reed,1995).

$$W_i \text{ (\%, em massa)} = (f_i^v \times D_i) \times 100 / \sum (f_i^v \times D_i) \quad (3.5)$$

Onde, W_i : proporção em massa do componente i , [%].

Por exemplo, a conversão da proporção de silicato de sódio de volume para massa será:
 $\sum(f_i^v \times D_i) = 56,31 \times 1,98 + 43,03 \times 1 + 0,53 \times 1,37 + 0,12 \times 1,27 = 155,4$

$$W_{\text{silicato de sódio}} = (0,53 \times 1,37) \times 100 / 155,4 = 0,47\% \text{ (mesmo valor da Tabela 3.11)}$$

Observa-se que quando se substitui igual volume de um material por outro, as proporções em massa serão diferentes, a menos que as densidades sejam iguais nos dois materiais.

TABELA 3.12 Composição dos grânulos/atomizados para prensagem.

Componente	% em relação à massa total da formulação	% em relação à massa de inorgânicos
Inorgânicos	96,94	100
Poliacrilato (defloculante)	1,29	1,34
Álcool polivinílico (ligante)	1,29	1,34
Etileno glicol (plastificante)	0,15	0,16
Umidade (plastificante)	0,78	0,81
Soma total	100	-

Fonte: Reed, 1995.

Quando a quantidade de líquido é pequena, normalmente a apresentação dos componentes minoritários é em relação à quantidade dos materiais inorgânicos secos, como na Tabela 3.12 (% em relação à massa de inorgânicos). Via de regra, a indústria sempre utiliza a formulação da massa em base seca, sendo descontada a umidade das matérias-primas na dosagem da água de moagem.

3.3.4.2 Exemplos de formulação de diferentes produtos

Os produtos desenvolvidos a partir de uma formulação triaxial podem ser divididos de acordo com a proporção de cada constituinte da formulação, conforme mostra a Tabela 3.13.

Os dados da Tabela 3.13 representam as formulações básicas, evidenciando os teores das principais matérias-primas de acordo com o produto desejado, segundo os artigos publicados. A Tabela 3.14 mostra formulações mais específicas aplicadas à produção de cerâmica de hotelaria, podendo-se notar a presença de outras matérias-primas com função geral de fundente auxiliar, mas também com o intuito de ajustar outras propriedades do produto, como, por exemplo, a dilatação térmica, a resistência ao choque térmico, entre outras. Essas formulações também variam dependendo da pureza das matérias-primas de cada região.

TABELA 3.13 Características das cerâmicas brancas.

Tipo	Matérias-Primas-MPs (%)	1ª queima (biscoito) (°C)	2ª queima (peça esmalt.) (°C)	Cor (corpo) e características
Porosos				
Cerâmica Comum ¹	Argila não beneficiada (vermelha)	900	1000-1100	Marrom/vermelho; esmaltado/não esmaltado
Maiólica ¹	MPs diversas*, Argila (com carbonatos), areia quartzosa e fundentes	900	1000-1100	Marrom com esmalte opaco branco
Faiança ¹	MPs diversas*, Argila plástica/argila branca (50), MPs feldspáticas (5-20) e quartzosas (30-45)	1050-1150	950-1050	Branco acinzentado (<i>off white</i>)
Faiança fina ⁴	MPs diversas*, argila plástica (25), argila branca (25), filler** (35) e fundente (15)	1120-1180	~1080	Branco acinzentado Opaco. a.a. 8%.
Densos				
Louça semi-vítrea ⁴	MPs diversas*, argila plástica (25), argila branca (20), filler** (35) e fundente (20)	1120-1180	~1080	Propriedades melhores em relação às faianças. a.a. 2-3%
Grês ¹	Argila fundente ou argila + fundentes, MPs quartzosas	1100-1300	1000-1100	Cinza, bege, etc. por vezes não esmaltado, mas com a superfície vitrificada por saís ao final da primeira queima.
Grês ³	Argila plástica, feldspato, quartzo ^c	Monoqueima ~1260		Cinza, bege. Opaco. Normalmente, parcialmente vitificado.
Grês ⁵	Argila vermelha (65); sienito nefenílico (10); quartzo (25)	Monoqueima 1100-1175		a.a. 0-3% (conforme a temperatura de queima e granulometria do quartzo)
Louça vítrea ¹	Argila plástica/argila branca (50); MPs feldspáticas (10-20) e quartzo (35-45)	1000-1250	1000-1100	Branco acinzentado a branco. Levemente translúcida
Louça vítrea (nefenílica) ²	Argila plástica (10), argila branca (45); sienito nefenílico (20) e quartzo (25)	1250-1300	1050-1100	Louça fina com relativa translucidez
Porcelana Macia ¹	Argila branca (30-40); feldspato (30-40) e quartzo (25-35)	900-1000	1250-1350	Branco acinzentado a branco. Translúcida
Porcelana Dura ¹	Argila branca (50); feldspato (15-25) e quartzo (15-35)	900-1000	1400	Branco com tom levemente azulado. Translúcida
Porcelana de ossos ¹	Argila branca (25); feldspato (25) e cinza de ossos (50)	1250	1100	Alvura máxima. Translúcida.

Cerâmica Comum ("common pottery"); Maiólica ("majolica"); Faiança ("Eartenware"); Grês ("stoneware"); Louça vítrea ("vitreous china"); Porcelana macia ("soft porcelain"); Porcelana dura ("hard porcelain"); Porcelana de ossos ("Bone china"). a.a.: absorção de água. *MPs diversas (grau de beneficiamento variado). **filler (carga) designa uma série de materiais que ajudam na secagem e na redução da retração, como quartzo e chamote.

Fonte: ¹P. Rado (1988), ²F. Gales (1987), ³T. Grahn (1983), ⁴J. Camm and W.L. Walters (1988), ⁵G.P. Souza et al. (2006).

TABELA 3.14 Formulações de cerâmica de hotelaria.

Matéria-prima/ formulação (% em peso)	1	2	3	4	5 (Alta resistência)	6 (Alta resistência)
Caulim	35,6	26,0	34,8	38,2	34	34,0
Argila plástica	6,0	9,5	7,0	6,0	7	9,0
Quartzo	34,0	35,0	35,0	36,3	22	19,5
Feldspato	21,0	21,0	22,0	17,7	18	17,0
Talco	3,4					
Alumina					17	17,5
Greda branca*			1,2	0,8	2	
Magnesita				1,0		
Dolomita		1,5				3,0

* material calcítico, em geral, com sílica e argila.

Fonte: Adaptada de Norton, 1987.

3.4 APÊNDICE

3.4.1 Análise racional

A análise racional de uma matéria-prima é baseada em sua composição química. Por meio de cálculos estequiométricos, fornece uma estimativa da porcentagem das fases minerais. É um método simples, mas dependendo da natureza dos minerais e das impurezas presentes é possível obter resultados precisos. Outros métodos (analíticos) usados para o mesmo propósito são: análise de Rietveld de um difratograma, uso de padrões internos em difratograma, análise petrográfica e análise de imagem em microestruturas. É sempre bom checar os resultados utilizando a análise racional, mesmo quando se emprega modernas técnicas de análise. Vale destacar que uma boa análise racional depende da precisão da análise química.

Quando estão presentes fases minerais cuja composição não é conhecida ou precisa, como a montmorilonita – $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – torna-se necessário fazer algumas estimativas ou simplificações. Nesse caso, o uso da planilha eletrônica e de *softwares* específicos também facilitam a obtenção dos dados.

TABELA 3.15 Composição química do caulim por FRX.

Óxidos	Caulim (%)	Peso Molecular
SiO ₂	46,96	60,08
Al ₂ O ₃	38,05	102,2
Fe ₂ O ₃	0,46	
Na ₂ O	0,03	62,0
K ₂ O	1,14	94,2
CaO	0,02	56,1
MgO	-	
MnO	0,008	
TiO ₂	0,03	
P ₂ O ₅	0,108	
PF	13,2	(H ₂ O) = 18

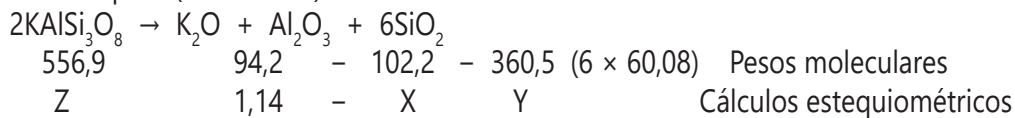
PF – Perda ao fogo

Em nosso exemplo, iremos abordar duas maneiras de realizar os cálculos, os quais são baseados na metodologia descrita em Rado (1988). A primeira é quando não se conhece quais as fases estão presentes e a segunda é quando se tem a análise mineral da matéria-prima, por exemplo, por difratometria. Ambas são feitas a partir do caulim, cuja composição química é dada na Tabela 3.15.

Análise racional de um caulim desconhecendo-se os minerais presentes

O método parte do princípio que o caulim é constituído por caulinita, como única fase argilosa, e pelos feldspatos potássico, sódico e cálcico, os quais representam as fases constituídas pelos óxidos (normalmente impurezas presentes no caulim) K_2O , Na_2O e CaO , respectivamente. Ao final, a partir do teor restante de sílica, calcula-se o teor de quartzo.

* K-feldspato (microclínio)



K_2O : 1,14% (Tabela 3.15)

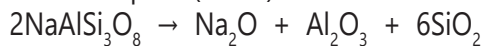
Al_2O_3 (X): $1,14 \times 102,2/94,2 = 1,24\%$

$6SiO_2$ (Y): $1,14 \times 360,5/94,2 = 4,36\%$

Total: $\Sigma K_2O + Al_2O_3 + 6SiO_2 = 6,74\%$

Verificação: $2KAlSi_3O_8$ (Z) = $1,14 \times 556,9/94,2 = 6,74\%$

* Na-feldspato (albita)



Na_2O : 0,03%

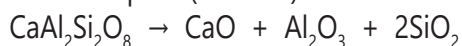
Al_2O_3 : $0,03 \times 102,2/62 = 0,05\%$

$6SiO_2$: $0,03 \times 360,5/62 = 0,17\%$

Total: $\Sigma Na_2O + Al_2O_3 + 6SiO_2 = 0,25\%$

Verificação: $2NaAlSi_3O_8 = 0,03 \times 524,7/62 = 0,25\%$

* Ca-feldspato (anortita)



CaO : 0,02%

Al_2O_3 : $0,02 \times 102,2/56,1 = 0,04\%$

$2SiO_2$: $0,02 \times 120,2/56,1 = 0,04\%$

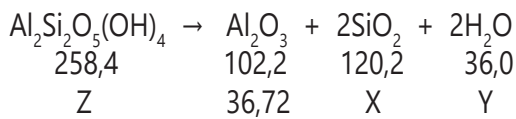
Total: $\Sigma CaO + Al_2O_3 + 2SiO_2 = 1,0\%$

Verificação: $CaAl_2Si_2O_8 = 0,02 \times 278,5/56,1 = 1,0\%$

* Argilomineral (caulinita)

Para calcularmos o percentual de caulinita, temos que saber o quanto sobrou de alumina, ou seja, do total dado na composição química, desconta-se o quanto foi "gasto" para formar os compostos feldspáticos.

Al₂O₃ nos 3 feldspatos: 1,24 + 0,05 + 0,04 = 1,33%
 Al₂O₃ na caulinita = Comp. Quím. (Tabela 3.15) - Al₂O₃ nos 3 feldspatos
 = 38,05 - 1,33% = 36,72



Al₂O₃: 36,7%
 2SiO₂: 36,7 × 120,2/102,2 = 43,2%
 2H₂O: 36,7 × 36/102,2 = 12,9%
 Total (caulinita): Σ Al₂O₃ + 2SiO₂ + 2H₂O = 92,8%

Verificação: Al₂Si₂O₅(OH)₄ = 36,7 × 258,4/102,2 = 92,8%

* Sílica Livre (quartzo)

O teor de quartzo no caulim vai ser igual à quantidade de sílica total (Tabela 3.15) descontando-se a sílica utilizada na formação dos feldspatos e da caulinita.

SiO₂ nos feldspatos: 4,36 + 0,17 + 0,04 = 4,6%

SiO₂ na caulinita: 43,2%

Sílica livre: SiO₂ (Tabela 3.15) - SiO₂ nos feldspatos - SiO₂ na caulinita =
 = 46,96 - 4,6 - 43,2 = - 0,8%

O resultado negativo indica certa imprecisão no cálculo, já que em um caulim, até mesmo beneficiado, é esperado algum teor de quartzo. Nesse caso, além da ausência de quartzo, algum composto estaria em excesso.

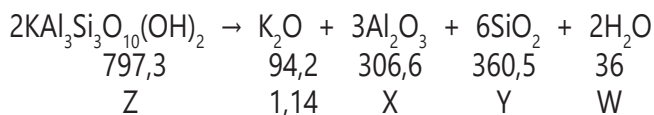
Assim, é interessante verificarmos o resultado quando se conhece quais as fases minerais estão presentes no caulim.

Análise racional de um caulim conhecendo-se os minerais presentes (DRX)

As fases presentes no caulim analisadas por difração de raios X são a caulinita, a illita e o quartzo. Mais dados sobre esse caulim podem ser encontrados no trabalho de Lengler (2006).

Começa-se o cálculo pela illita, considerando-se todo o óxido de potássio (Tabela 3.15) presente nessa fase.

* Illita



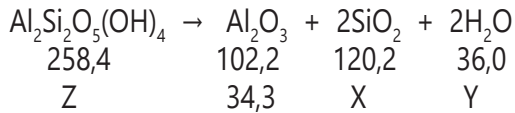
K₂O: 1,14%
 3Al₂O₃: 1,14 × 306,6/94,2 = 3,7%
 6SiO₂: 1,14 × 360,5/94,2 = 4,4%
 2H₂O: 1,14 × 36/94,2 = 0,44%
 Total: Σ K₂O + 3Al₂O₃ + 6SiO₂ + 2H₂O = 9,6%

Verificação: 2KAl₃Si₃O₁₀(OH)₂ = 1,14 × 797,3/94,2 = 9,6%

* Caulinita

Novamente, é preciso calcular quanto de Al_2O_3 restou para a formação da caulinita. Poderiam ser incluídas as fases anortita e albita, mas sua presença é desconhecida, pois não foram mostradas na análise via DRX; ao mesmo tempo, fases em baixos teores (< 2%), normalmente não aparecem no DRX. Por outro lado, como os teores dos óxidos Na_2O e CaO são baixos, pouco interferem nos cálculos, os quais não primam por uma precisão absoluta. Assim, o teor de alumina para a formação da caulinita pode ser simplificada e calculado, conforme abaixo:

Al_2O_3 na caulinita: Comp. Quím. (Tabela 3.15) - Al_2O_3 na illita = $38,05 - 3,71 = 34,3\%$



Al_2O_3 : 34,3%

2SiO_2 : $34,3 \times 120,2/102,2 = 40,4\%$

$2\text{H}_2\text{O}$: $34,3 \times 36/102,2 = 12,1\%$

Total: $\Sigma \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 86,8\%$

Verificação: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 = 34,3 \times 258,4/102,2 = 86,8\%$

* Sílica Livre (quartzo)

Sílica livre: SiO_2 (Tabela 3.15) - SiO_2 na illita - SiO_2 na caulinita =
= $46,96 - 4,4 - 40,4 = 2,2\%$

O percentual das fases no caulim é:

Caulinita: 86,8%

Illita: 9,6%

Quartzo: 2,2%

Outros óxidos: 0,7%

Total: 99,3% = ~100%

3.5 BIBLIOGRAFIA

1. Bó, M.D. dal, Melchiades, F., Boschi, A.O., Utilização do Método de Aditividade para Formulações Cerâmicas: Aplicações e Restrições Cerâmica Industrial, 16, 2 (2011) 24-28.
2. Camm, J., Walters, W.L., Semi-vitreous china, fine earthenware, Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., (1983) 1-10.
3. Cornell, J.A., Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data, third ed., Wiley, New York, 2002.
4. Coronado, M., Segadães, A.M., Andrés, A., Combining mixture design of experiments with phase diagrams in the evaluation of structural ceramics containing foundry by-products. Appl. Clay Sci. 101, (2014) 390–400.

5. Correia, S.L., Dienstmann, G., Folgueras, M.V., Segadães, A.M., Effect of quartz sand replacement by agate rejects in triaxial porcelain. *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 315–322.
6. Epper, R.A., Obstler, M., *Understanding glazes*, The American Ceramic Society, Ohio, USA, 2005
7. Gales, F., *Vitreous china*, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg. (1987) 1-3.
8. Grahn, T., *Stoneware for domestic use*, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg. (1983) 1-4.
9. Lengler, H.C.M., *Controle da porosidade em fases vítreas formadas pela ação de fundentes em cerâmicas gresificadas*, tese doutorado, PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, RS, 2006.
10. Menezes, R.R., Neto, H.G.M., Santana, L.N.L., Lira, H.L., Ferreira, H.S., Neves, G.A., Optimization of wastes content in ceramic tiles using statistical design of mixture experiments *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 3027–3039.
11. Myers, R.H., Montgomery, D.C., *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, Wiley, New York, 2002.
12. Ngun, B. K., Mohamad, H., Katsumata, K., Okada, K., Ahmad, Z.A., Using design of mixture experiments to optimize triaxial ceramic tile compositions incorporating Cambodian clays, *Applied Clay Science* 87 (2014) 97–107.
13. Norton, F.H., *Fine ceramics technology and applications*. Mc Graw-Hill inc., Malabar-FL, 1987.
14. Rado, P., *An introduction of technology of pottery*, Pergamon press, 2nd ed., Oxford England, 1988.
15. Reed, J.S., *Principles of ceramics processing*, second. ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995.
16. Silva, H.C., de Souza, F.A.C., da Silva, N.S., Hotza, D., *Otimização de Fórmulas de Massas Cerâmicas de Faiança Cerâmica Industrial*, 14, 1 (2009) 27-32.
17. Souza, G. P., Messer, P. F., Lee, W.E., Effect of Varying Quartz Particle Size and Firing Atmosphere on Densification of Brazilian Clay-Based Stoneware, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 6 (2006) 1993–2002.

4.1 CONSIDERAÇÃO INICIAL

A conformação é a operação, manual ou mecânica, por meio da qual se dá forma a uma massa cerâmica no estado de barbotina, plástica ou granulada, antes da sua secagem. A conformação manual, que predominou no passado, mantém-se ainda hoje na produção artesanal, notadamente naquela de peças artísticas. Já a conformação mecânica foi se impondo como resposta às demandas de caráter diverso (uniformidade do produto, quantidade, custos da mão de obra, tempo, produtividade, etc.). Assim, a conformação é um processo em contínua evolução, chegando, em alguns casos, à automatização completa em uma ou mais das etapas de produção.

Os avanços no processo de conformação possibilitaram a comercialização de produtos com formatos e tamanhos especiais, além de diversas inovações no *design* e na decoração das peças. Ao mesmo tempo, propiciaram o aumento da qualidade e da quantidade de produção, o que significa a diminuição de perdas, o ganho de mercado em relação a produtos concorrentes e também a redução do custo dos artigos cerâmicos tradicionais.

O tipo de processo de conformação selecionado e seus parâmetros de operação vão depender do estado de consistência e da formulação da massa cerâmica. Mas, independentemente do processo escolhido, é essencial conhecer a retração de secagem e de queima, tendo em vista a anisotropia do corpo cerâmico. Naqueles produtos cuja massa cerâmica possui um teor de matérias-primas plásticas elevado, a retração de secagem é alta. Especial atenção deve ser dada à massa cerâmica na conformação face à formação de estruturas orientadas de partículas e compactação diferencial, que provocam retrações diferenciais no corpo cerâmico, tanto na secagem quanto na queima. Em uma massa cerâmica com elevado teor de fundentes (ou fundentes mais energéticos), alcançam-se as menores temperaturas e/ou tempos de queimas. Em contrapartida, a densidade do corpo a verde deve ser a mais uniforme possível. Além disso, o forno de queima deve apresentar elevada homogeneidade térmica, pois, do contrário, as perdas de produção por distorções, empenamento, entre outros, podem ir além do aceitável.

Na etapa de conformação da massa cerâmica, todos os seus parâmetros são determinados por meio de ensaios e análises. Assim, no processo industrial, faz-se o acompanhamento rotineiro desses parâmetros, com as eventuais correções, preferencialmente, ainda na linha de produção.

A seleção do processo de conformação para a produção de um tipo de cerâmica de mesa depende de dois fatores (Reed, 1995):

- Fatores econômicos: volume de produção e custos de capital;
- Fatores técnicos: formato e tamanho do item, microestrutura e qualidade da superfície, tolerância das especificações de tamanho e formato, especificações das propriedades, facilidade e disponibilidade de operações secundárias de conformação/acabamento final, apoio técnico da mecanização e automação, sensibilidade do sistema do processo a flutuações nas características dos materiais da massa.

De um modo geral, embora a preparação da massa cerâmica que moldará o produto final seja influenciada pela proporção de água e de aditivos (como ligantes e defloculantes) empregados no processo, ela depende, principalmente, da relação entre a quantidade de água e de materiais plásticos utilizados, como as argilas plásticas ou *ball clays*. Como vimos no Capítulo 3, a massa cerâmica é preparada em três estados de consistência:

- Massas semissecas: na forma granulada, para obtenção de peças por prensagem;
- Massas plásticas: para obtenção de peças por extrusão, seguida de torneamento ou prensagem da massa plástica;
- Barbotina: para obtenção de peças por colagem em moldes de gesso ou resinas porosas.

Antes da conformação, a suspensão advinda do moinho deve ser ajustada de acordo com a rota de moldagem escolhida, quer dizer, devem-se acertar a consistência e os parâmetros físico-químicos requeridos e se garantir a perfeita homogeneização da massa (suspensão). Algumas empresas optam por fazer parte dos ajustes e da homogeneização dentro do moinho ao final da moagem, completando-os no tanque de armazenamento. No entanto, em indústrias de grande porte é utilizada uma misturadora de alta eficiência, a qual, além de aumentar a qualidade de mistura, permite um melhor controle das propriedades da suspensão. Na preparação da barbotina, para colagem ou atomização, por vezes é necessária a introdução de matérias-primas secas na misturadora, pois o teor de sólidos do efluente do moinho é de 50-60% e deve chegar a ~72% na colagem ($d = \sim 1,8 \text{ g/cm}^3$) e ~64% na atomização ($d = \sim 1,65 \text{ g/cm}^3$) – valores que variam com o tipo de indústria. Por conseguinte, para se manter a suspensão fluida, concomitante ao aporte de sólidos deve-se introduzir o defloculante (~0,3% em peso). Na preparação da massa plástica (~80% de sólidos), o excesso de líquido da suspensão advinda do moinho é removido no filtro-prensa.

Ao final do Capítulo 2, vimos que a suspensão sai do moinho com a granulometria adequada. A suspensão é bombeada para a misturadora a fim de ajustar a densidade e os principais parâmetros reológicos (como viscosidade) e, após, é bombeada ao tanque de armazenamento, onde a suspensão pode ainda sofrer ajustes finais, mas deve, principalmente, maturar de 24 a 48 horas sob leve agitação. Geralmente, são utilizados três tanques: um para recebimento da suspensão, outro com a suspensão em maturação e um terceiro em uso. Após maturar, a barbotina pode seguir para diferentes rotas de produção, como esquematizado na Figura 4.1.

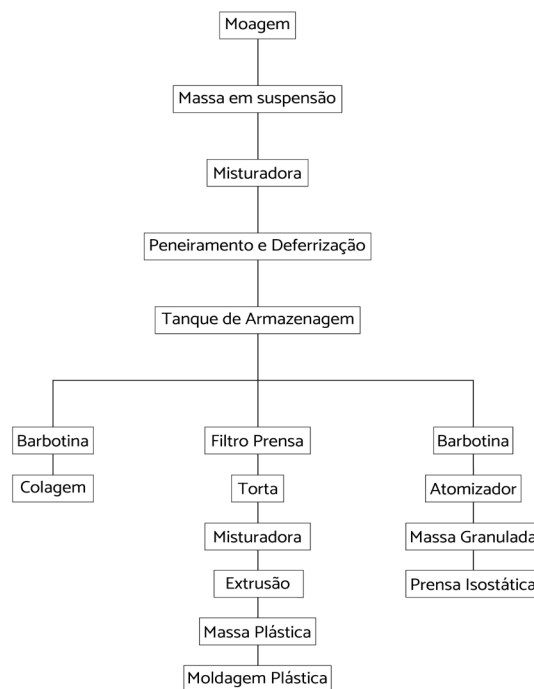


FIGURA 4.1 Etapas da preparação da massa cerâmica até a moldagem.

Como dito, em indústrias de maior porte, sempre se emprega uma misturadora com agitação vigorosa antes do tanque de armazenamento. Ela é utilizada para uma melhor homogeneização das matérias-primas, para equalização das propriedades físico-químicas e para um perfeito controle reológico da barbotina. Em algumas indústrias, a misturadora é utilizada também para receber e homogeneizar os materiais reciclados do processo (excesso de barbotina dos moldes, rebarbas, peças verdes quebradas, granulados e pós diversos). Em outros casos, esses materiais reciclados aportam nos moinhos e, dependendo da situação, parte deles pode ser conduzida ao moinho e parte ao tanque de mistura. Alternativamente, os reciclados podem ser preparados e homogeneizados em uma misturadora em separado e depois conduzidos para a misturadora principal, passando previamente por peneira e separação magnética. Em geral, a vantagem, em termos de controle, uniformidade da massa e aproveitamento de aditivos, propiciada pela misturadora supera a desvantagem de ter uma etapa e um equipamento a mais na rota de produção. Portanto, é recomendável o uso desse equipamento mesmo em empresas pequenas.

Após a misturadora, a massa passa ainda por peneira e separador magnético para a retirada de aglomerados e de compostos de ferro, respectivamente. Observa-se que, no estado de suspensão, essa purificação é muito eficiente, sendo impraticável na massa plástica após o filtro-prensa.

A prensagem, em relação aos outros meios de conformação, apresenta vantagens, como a uniformidade das peças produzidas, o menor tempo de conformação e de secagem, a precisão dimensional, a maior utilização da massa e o baixo consumo de energia, entre outras. Como é de conhecimento, a prensagem é o processo que domina a produção de revestimentos, como o porcelanato. Em 1979, Schüller prognosticou acertadamente que “a conformação de louças pelo processo seco deve se tornar o processo mais atrativo no futuro” (Schüller, 1979). As cerâmicas de mesa foram beneficiadas pelo grande desenvolvimento tecnológico da indústria de revestimentos, na produção de porcelanatos. Atualmente, a Sama equipamentos (Sama, 2019), do grupo italiano Sacmi, produz prensas isostáticas para todos os produtos de cerâmicas de mesa de formatos regulares, incluindo a conformação da peça e das asas das xícaras no mesmo passo de moldagem.

Os produtos de maior tamanho e de formatos complexos da cerâmica de mesa requerem a conformação por colagem. Nessa, destaca-se a colagem sob pressão (denominada também de injeção à alta pressão), a qual apresenta diversas vantagens sobre a colagem convencional, como: menor tempo de conformação, melhor superfície das peças, exatidão das dimensões, facilidade de limpeza (menor tempo de retirada de rebarbas e de uso de esponjas), secagem mais rápida e facilidade de automatização, entre outras (Sama, 2019).

O processo de conformação no estado plástico foi o mais empregado no passado, sendo ainda muito utilizado na produção de cerâmica artística. Alguns produtos, como canecas, xícaras, pratos e tigelas, também podem ser produzidos de modo automatizado. A massa plástica utilizada tem a quantidade de água entre 24% (porcelana) e 28% (faiança) (Hermann, 1988). No entanto, a falta de argilas plásticas de qualidade no mercado, as dificuldades no ajuste da massa, o maior gasto na secagem (inclusive dos moldes) e a maior retração dos produtos, entre outros elementos, tendem a diminuir a escolha desse processo para a produção em larga escala.

Em uma indústria moderna, pode-se eleger a produção por prensagem isostática e por colagem sem a produção de uma massa plástica. Se a linha de produção não for completa, ou seja, se não se desejar produzir todas as peças do “aparelho de jantar”, é possível optar apenas pela prensagem e conformação por injeção, sem a colagem convencional. Desse modo, a produção de sopeiras, bules de chá, entre outros objetos, é preterida e, por conseguinte, elimina-se a necessidade do setor de matizaria (moldes de gesso) na indústria, selecionando-se, assim, as rotas mais rápidas de conformação das peças.

4.1.1 A importância da mistura e homogeneização da massa

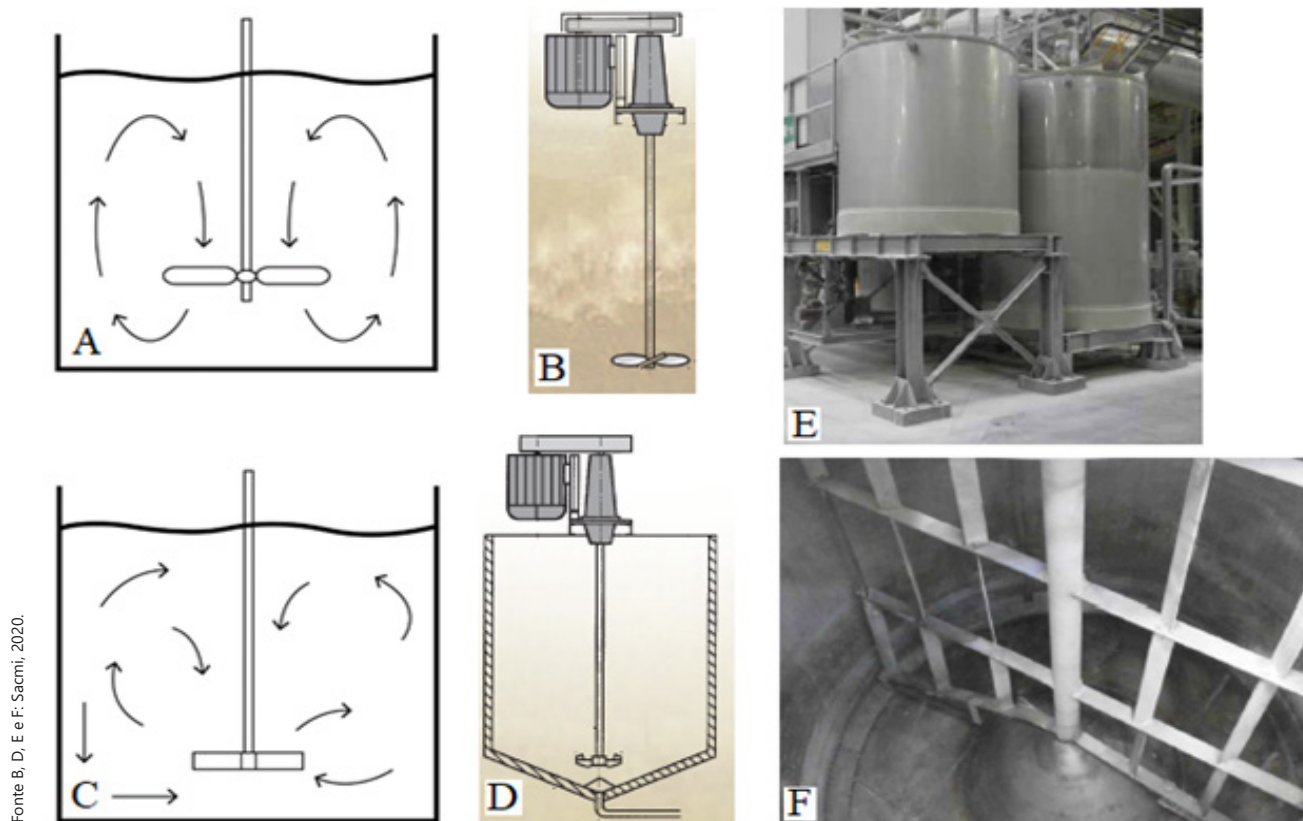
A mistura é uma etapa fundamental no processamento cerâmico, já que é responsável pela combinação, distribuição, dispersão e padronização dos componentes da massa que diferem química e fisicamente. Deve ser bem controlada para a reprodução da umidificação das partículas e dispersão dos aditivos, de modo a propiciar a produção de uma batelada homogênea e de consistência adequada. Diferenças nas propriedades da massa e

heterogeneidades na mistura são as principais causas de defeitos microscópicos nas peças cerâmicas sinterizadas (Reed, 1995). As segregações ocorrem na dosagem das matérias-primas, na moagem, no estoque e no transporte dos materiais (sistemas de esteiras rolantes, transportador de caçambas, roscas, tubulações, etc.).

A primeira etapa do processo produtivo em que aparece uma misturadora, ou especificadamente um turbo-dissolutor, é na mistura do caulim e das argilas plásticas. Esses, embora tenham uma granulometria fina devido à sua formação geológica, são, muitas vezes, fornecidos em pedaços ou torrões que devem ser quebrados. Mesmo em pó, podem apresentar aglomerados que são bastante prejudiciais à conformação das peças. Portanto, além da mistura, é imprescindível a quebra dos aglomerados no turbo-dissolutor. A moagem das matérias-primas não plásticas com as plásticas é comprovadamente ineficiente. Assim, faz-se a moagem dos materiais duros (por exemplo, quartzo e feldspato) separadamente e, para se garantir uma mistura eficiente de todos, utiliza-se a misturadora, a qual recebe os materiais do moinho e do turbo-dissolutor.

A misturadora é um vaso que possui um rotor que propicia uma tensão de cisalhamento suficiente para partir os aglomerados e uniformizar a batelada. Na sua concepção mais simples, possui um eixo e hélice. Versões mais modernas apresentam propulsores mais sofisticados, maiores velocidades, redução de "zonas mortas", compartimento para medição da viscosidade, quer dizer, um projeto mais aprimorado para se obter a máxima eficiência no processo. A Figura 4.2 mostra uma agitadora de pás e dois diferentes tipos de rotores, cuja adequação depende da velocidade e da capacidade de circulação. Atenção deve ser dada para evitar o excesso de tempo de mistura, o qual pode ocasionar a quebra das partículas, o que prejudicaria seriamente o controle da reologia das suspensões (Cubbon, 1994).

A capacidade de um vaso de mistura normalmente varia de 2 a 16 m³. O tempo de mistura depende do tipo de matérias-primas e do mecanismo de mistura. Nas misturadoras convencionais, a operação leva de 2 a 3 horas, e nas de alta eficiência, de 30 a 40 minutos.



Fonte: B, D, E e F: Sacmi, 2020.

FIGURA 4.2 Diferentes tipos de propulsores. A e B: Rotor comum de hélices (agitadores). C e D: Rotor tipo turbina (misturadora intensiva e turbo-dissolutor de argilas). E e F: agitador de pás.

A mistura das matérias-primas, na formação da massa, ocorre normalmente em uma misturadora à jusante da preparação das argilas e da moagem dos não plásticos. Esse equipamento deve ter também alta eficiência de mistura para a homogeneização dos aditivos, permitindo o controle e ajuste da viscosidade. Após passar pela misturadora, a massa vai repousar em tanques com agitação mais suave, mas que seja suficiente para impedir a sedimentação, de modo a garantir estabilidade à suspensão – e essa deve ter certa resistência à aglomeração. Portanto, é imprescindível a correta dosagem de defloculantes nessa etapa.

O tipo e a quantidade de aditivos utilizados variam se a barbotina for preparada para a colagem ou para a atomização. Podem ser empregados, além dos defloculantes, ligantes, plastificantes, antiespumantes, fungicidas/bactericidas, entre outros.

O tanque de armazenamento possui agitadores lentos de pás e tem capacidade de 10 a 200 m³ (Figura 4.2 E/F). Já os tanques com agitadores rápidos tipo hélice (marinha) são usados com capacidade de 5-40 m³ (Sacmi, 2020).

Em uma indústria, além da preparação das suspensões explicada anteriormente, existe a necessidade de homogeneização da massa plástica destinada à extrusora. Essa homogeneização requer misturadoras de alta capacidade construídas com materiais de elevada resistência ao desgaste. Como exemplos, têm-se a misturadora do tipo dupla-rosca (Figura 4.3) e outros tipos (planetária dupla, tipo sigma, muller, entre outras), que são capazes de gerar uma elevada tensão de cisalhamento para quebrar os aglomerados e uniformizar as tensões internas da massa plástica. Após a mistura do material plástico, ele vai para a extrusora, ocorrendo nova mistura, desaeração, além da conformação em cilindros (tarugos) e o corte em pequenos discos (bolachas) destinados à alimentação do *roller*, no qual são conformados, por exemplo, os pratos e as canecas.



Fonte: Verdés, 2022.

FIGURA 4.3 Misturadora de dupla rosca. Potência de 22 a 200 Wh e produção de 24 a 204 t/h (do menor ao maior modelo). Em detalhe a "pá" de mistura.

A qualidade dos materiais metálicos de construção das misturadoras e das extrusoras é muito importante, já que a massa exerce uma significativa abrasão nas paredes dos equipamentos. O desgaste deve ser mínimo, pois, do contrário, as contaminações com os óxidos de ferro na massa podem levar a indesejáveis manchas nos produtos.

A avaliação do desempenho da mistura é usualmente feita de maneira experimental e mediante a amostra-

gem e o encaminhamento para análise microscópica e análise química em microescala (MEV/EDS). Desse modo, pode-se atribuir um grau de qualidade à mistura. A tendência de os materiais segregarem depende das diferenças no tamanho de partícula, forma, densidade e atração superficial.

4.1.2 Importância da maturação da massa

A maturação ou o envelhecimento de uma suspensão ou massa cerâmica plástica é realizada pelo repouso das mesmas pelo menos por 24 horas, período em que ocorrem mudanças nas propriedades reológicas. Desse modo, após a maturação, tem-se uma massa mais homogênea e uma suspensão mais estável. Para a colagem recomenda-se que a suspensão sofra ação de mistura de 8 a 48 horas, mas, se as argilas foram maturadas previamente, esse tempo pode ser menor. O objetivo é produzir uma barbotina mais estável, com um comportamento mais constante e reprodutível (em diferentes bateladas) na colagem (Reed, 1995).

Em uma barbotina em repouso ou com agitação controlada, ocorre a dissolução de íons das matérias-primas, principalmente das argilas e, em grau bem menor, dos fundentes. O aumento do teor de cátions leva a fortes mudanças na reologia da suspensão, como o aumento da viscosidade. Pode ocorrer a floculação das partículas, explicada pela redução das forças de repulsão eletrostática entre as próprias partículas. Por outro lado, a solubilização de ácidos húmicos, advindos da fração orgânica das argilas, pode aumentar o grau de defloculação, mas a redução da viscosidade depende do tipo de ácido húmico (Phelps, 1982). Face a isso, nesses dois casos, o tempo de descanso tende a “neutralizar” as reações.

Historicamente, as mudanças na reologia eram explicadas pela ação das bactérias sobre a matéria orgânica, as quais, sem dúvida, alteravam as interações interpartículas. Com a utilização de águas tratadas e com a contribuição de aditivos bactericidas, essa ação foi limitada (Carty, 1998).

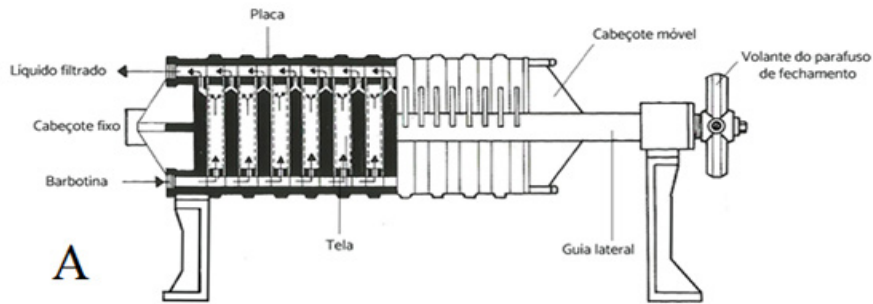
4.2 CONFORMAÇÃO NO ESTADO PLÁSTICO

Esse processo acompanha a evolução da humanidade desde os primórdios da civilização até os dias atuais. O conhecimento das matérias-primas e o constante desenvolvimento de equipamentos têm impulsionado a automação do processo, com notáveis ganhos de produtividade e qualidade.

A massa cerâmica deve apresentar um teor de água entre 15 e 25% que lhe confere a adequada plasticidade de trabalho. A obtenção da massa cerâmica se dá através das operações explicitadas, a seguir.

4.2.1 Filtro-prensa

O filtro-prensa (Figura 4.4A e B) é um equipamento dotado de uma série de placas metálicas ou quadros com molduras (armação) que prendem as telas ou os panos filtrantes interpostos entre uma placa fixa e outra móvel. Essas telas são mantidas unidas por meio de um dispositivo hidráulico ou um parafuso sem-fim. Para fins didáticos, pode-se dizer que esse filtro funciona como uma “sanfona” que, aberta, recebe a barbotina e, ao se fechar, elimina o excesso de água e retém o sólido.

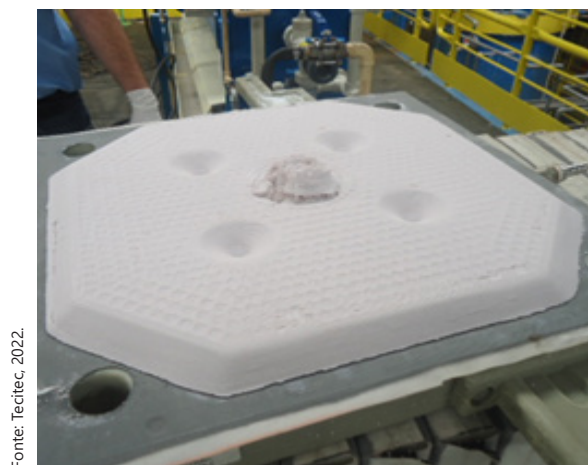


Fonte: A: Baseada em Reed, 1995. B: Tecitec, 2022.

FIGURA 4.4 A: Esquema de filtro-prensa com as cabeças terminais e as placas filtrantes.
B: Filtro-prensa.

Os módulos filtrantes que se sucedem são formados por uma placa (quadro metálico/polimérico) quadrada ou circular e pela armação em cujas faces estão dispostas as telas ou filtros de náilon ou outro material sintético. A barbotina é introduzida sob pressão no interior dos quadros. Enquanto os sólidos são retidos pelos filtros, a água é eliminada através de pequenos dutos sobrepostos às telas, os quais facilitam o escoamento através do orifício de descarga. A pressão aplicada na barbotina é aumentada de modo progressivo, tendo em vista a resistência da camada crescente de massa cerâmica no interior das placas. Dependendo do número de placas do filtro-prensa (20-60) e do grau de automação do equipamento, a pressão varia de 10 a 25 atm e o tempo de bombeamento de 1 a 2 horas. Uma vez atingida a pressão de trabalho, a bomba é desligada e aguarda-se o escoamento total da água (10 a 15 minutos), a qual é recolhida e reutilizada no processo de moagem.

Ao término do deságue, as placas são sucessivamente afastadas e as "tortas" retiradas manualmente e empilhadas num estrado ou recolhidas por uma correia transportadora que conduz as tortas às extrusoras. A Figura 4.5 mostra em detalha a torta gerada após o deságue.



Fonte: Tecitec, 2022.

FIGURA 4.5 Torta produzida no filtro-prensa.

Antes do fechamento do filtro-prensa para a nova operação, é recomendável o exame das telas e dos panos filtrantes para eventuais consertos.

A densidade da barbotina varia de 1,7 e 1,8 g/cm³, com granulometria menor que 0,7% do material retido em peneira ABNT 250 (também chamado "resíduo" em peneira), ou seja, 99,3% passante na referida peneira (abertura de 63 µm).

Algumas empresas aquecem a barbotina (35 a 40°C) para torná-la menos viscosa e acelerar a filtragem em 15 a 20%. Outras adicionam uma solução de 0,25% de ácido acético ou fórmico, de modo mais ou menos empírico. Como toda a filtração, o aumento da concentração de sólidos e do teor de finos prolonga o processo. A taxa de filtração depende de (Carty, 1998):

- Concentração de sólidos;
- Distribuição de tamanho de partículas;
- Grau de defloculação da suspensão (barbotina).

Quanto a esse último parâmetro, pode-se dizer:

- Uma dispersão muito forte levará a um tempo de filtração muito longo, uma possível segregação de água e a uma possível rigidez da torta;
- Uma suspensão muito floculada (baixa dispersão) propicia a rápida formação da torta, a qual pode reter muita água. Desse modo, a conformação pode ser problemática.

O controle da defloculação é feito na misturadora. Para aumentar a coagulação, adiciona-se o cloreto de cálcio (CaCl₂), e para aumentar a defloculação adiciona-se um defloculante, como o silicato de sódio (Na₂SiO₃).

O deslocamento da barbotina através dos quadros do filtro-prensa é uniforme no início da filtragem, tornando-se ramificado em seu movimento ao término do processo. Em consequência, a umidade da "torta" se torna irregular, sendo de 20 a 22% na parte externa e de 30 a 35% no centro. Além disso, pode haver esfoliação e segregação de minerais. Quando esses aspectos são detectados, é recomendável deixar as "tortas" nos estrados repousando de 24 a 48 horas para a homogeneização da umidade antes de elas passarem pela extrusora.

A água retirada do filtro-prensa carrega sais solúveis e possíveis impurezas. Pode-se passar mais água através das tortas no filtro ainda fechado para aumentar a limpeza das matérias-primas. Isso facilita o controle reológico das barbotinas e, por esse motivo, as indústrias utilizavam esse equipamento *a priori* da misturadora, na conformação por colagem. Entretanto, para esse propósito o líquido retirado do filtro deve ser eliminado. O aumento de custo da água e, principalmente, da eliminação dos efluentes líquidos fez com que essa prática entrasse em desuso.

4.2.2 Extrusora (*pug mill*)

A extrusão é muito conhecida por sua utilização na chamada indústria da cerâmica vermelha para a conformação de tijolos, telhas, tubos, pisos, entre outros. Porém, na indústria de louças de mesa, a extrusora (maromba, *pug mill*) não é utilizada como meio direto de conformação, mas, sim, como uma etapa intermediária para a preparação da massa que será moldada em outro equipamento.

Uma vez adquiridas as condições de trabalho (umidade e plasticidade), as "tortas" produzidas no filtro-prensa passam pela extrusora para conformação de cilindros (também denominados "tarugos"), os quais, posteriormente, são cortados em pequenos pedaços ("bolachas") que serão utilizados no torneamento e na prensagem plástica. A extrusão serve para ajustar a consistência e a plasticidade da massa e para conformar uma "pré-forma" ou, como dito, a "bolacha", a qual será utilizada na moldagem dos produtos a verde. Os termos "torta", "tarugo" e "bolacha" são típicos do jargão industrial. Na Figura 4.6 é mostrado um desenho simplificado de uma extrusora com as zonas de ação. A Figura 4.7 mostra em detalhe uma extrusora bastante sofisticada e seus principais componentes.

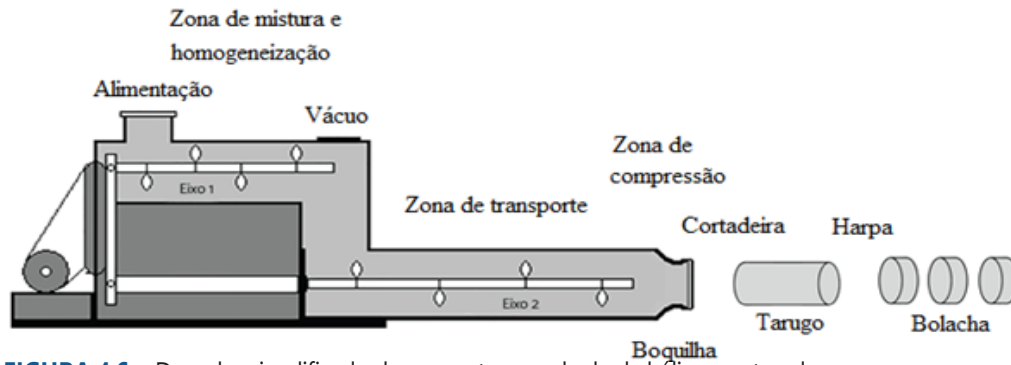


FIGURA 4.6 Desenho simplificado de uma extrusora de dupla hélice mostrando as principais partes, o tarugo e a bolacha.

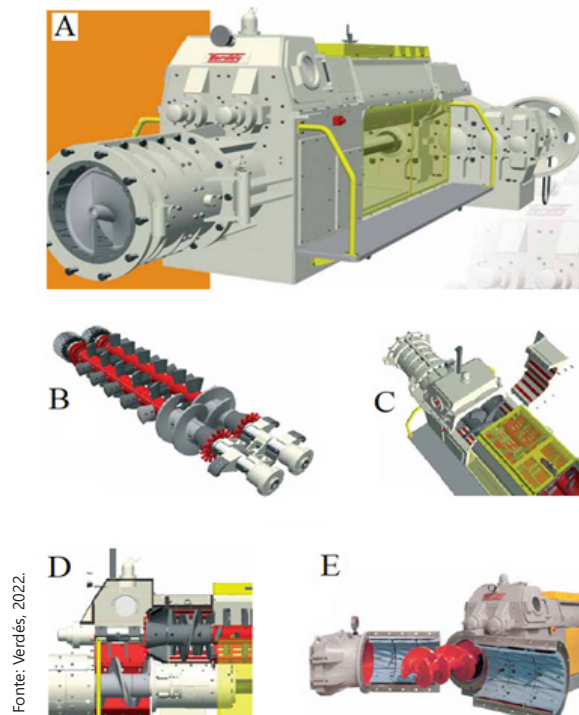


FIGURA 4.7 A) Extrusora à vácuo. B) Dupla-rosca de mistura. C) Câmara de vácuo. D) Passagem da zona de mistura para zona de transporte. E) Detalhe da rosca de transporte e compressão.

Na extrusora, a massa é cisalhada, sofrendo diversas “quebras” na zona de mistura. A retirada do ar incorporado, na câmara de vácuo, é uma recomposição que confere à massa cerâmica as condições ótimas de plasticidade para ser transportada e comprimida na boquilha.

Existem diversas concepções de extrusoras de acordo com o porte e a necessidade da indústria. Muitas empresas costumam trabalhar com duas marombas: a primeira, que recebe as “tortas”, homogeneizando-as e retirando o ar, produz tarugos de 200 mm de diâmetro por 300-500 mm de comprimento (essas medidas variam de empresa para empresa); a segunda maromba processa os tarugos da primeira, refinando-os e conferindo-lhes as dimensões finais de trabalho. Uma alternativa à primeira extrusora é a utilização de uma misturadora de alta capacidade para melhorar o controle da plasticidade e homogeneização da massa. Por economia de custo, empresas pequenas podem optar por passar a massa duas vezes pela mesma extrusora.

O diâmetro do tarugo é definido pelo diâmetro da boquilha, que, por sua vez, é definido pelas dimensões do produto cerâmico final. Já o comprimento do tarugo é estabelecido em função da cortadora automática ou da “harpa”, tendo em vista a redução de perdas e descartes. A título de ilustração, informamos as dimensões dos tarugos para um conjunto de peças cerâmicas, de uma tradicional empresa brasileira (diâmetro × comprimento):

- Prato bolo 210 mm × 255 mm
- Prato raso 170 mm × 350 mm
- Prato sobremesa 150 mm × 350 mm
- Prato fundo 130 mm × 350 mm
- Pires chá 110 mm × 350 mm
- Pires café 85 mm × 350 mm
- Xícara chá 85 mm 350 mm
- Xícara cafezinho 50 mm × 350 mm

Portanto, uma extrusora consiste basicamente de uma caixa de alimentação para quebra e amassamento da "torta", uma câmara de vácuo, um eixo helicoidal que empurra a massa na direção da boquilha, um cabeçote afunilado e uma boquilha intercambiável. Em alguns modelos, na caixa de alimentação e amassamento, é introduzido vapor à temperatura de 50-80°C como elemento auxiliar de extrusão. Na câmara de vácuo, são retirados o vapor e o ar, que tenderiam a se dispor no interior da massa sob a forma de finas lâminas ou cordões de até 10-15 mm de espessura e que, nas etapas subsequentes de conformação, secagem e queima, causariam esfoliações, fissuras e quebras. Essa operação de desaeração da massa permite uma distribuição mais uniforme da umidade e da capilaridade que favorecem a secagem além de uma coesão maior entre as partículas.

As extrusoras empregadas na indústria de louça de mesa têm as partes que têm contato com a massa revestidas em aço inoxidável. Isso evita eventuais contaminações por óxido de ferro proveniente da ferrugem

As boquilhas intercambiáveis são construídas em aço inoxidável ou tecnil (*nylon*). Aquelas destinadas aos tarugos com diâmetros pequenos – abaixo de 110 mm – podem produzir simultaneamente três tarugos de diferentes diâmetros.

À medida em que os tarugos são extrudados e cortados, eles são empilhados em estrado próprio (Figura 4.8), cobertos para evitar contaminações e deixados repousando por 24 horas para esfriarem e homogeneizarem a umidade.



FIGURA 4.8 Tarugos empilhados em estrado.

4.2.3 Controles

A massa cerâmica ainda no estado de barbotina, por meio de análises no laboratório, pode ter seus parâmetros de distribuição granulométrica, densidade e viscosidade, corrigidos. Já sob a forma de "torta", após passar pelo filtro-prensa, antes de ser extrudada, a massa cerâmica de cada cavalete é amostrada, e sua plasticidade e umidade são determinadas e confrontadas com os parâmetros de trabalho da empresa.

Nessa fase, as variações de umidade e plasticidade devem estar dentro de limites aceitáveis, sendo feita uma

dosagem com a massa de outros cavaletes antes da alimentação da extrusora. Quando os parâmetros avaliados estão em desacordo com os padrões estabelecidos, a massa cerâmica é reprocessada na misturadora ou no turbo-dissolutor juntamente com o retalho ou com as rebarbas provenientes do setor de conformação, sendo produzida nova barbotina, a qual, geralmente, é misturada com a barbotina virgem, produzida nos moinhos de massa.

No processo de extrusão, na formação dos tarugos, a intervalos de 15 minutos, o operador da maromba corta um segmento de 20 a 30 cm do tarugo e o examina no sentido transversal e longitudinal, verificando a ocorrência de laminações, grumos de massa seca e contaminações. Considerando que, no processo de extrusão, a massa cerâmica é submetida a esforços consideráveis, os quais geram tensões residuais que ela conserva (denominada, no jargão industrial, como "memória da massa"), é recomendável que os tarugos empilhados nos estrados sejam marcados com uma flecha indicando o sentido de sua extrusão. Antes de serem encaminhados ao setor de conformação, a massa nos cavaletes de tarugos deve ser amostrada e deve ser verificado se a plasticidade e umidade estão dentro dos parâmetros de trabalho. No caso de ser rejeitada, o destino é o mesmo das "tortas" produzidas no filtro-prensa acima citado.

O controle da plasticidade da massa a ser conformada é essencial. Normalmente, a plasticidade é aferida na indústria pelo método de Pfefferkorn (ver Capítulo 12) e correlacionada com a qualidade da conformação da peça.

Mesmo atualmente, não existe um controle nem uma aferição perfeita da plasticidade, devido à complexidade desse parâmetro, ou seja, não se conhecem todas as variáveis de influência. Existem outros métodos, além do método de Pfefferkorn, para medir a plasticidade como, por exemplo, por meio da compressão da massa e pela resistência da massa à penetração. No entanto, ainda permanece "a necessidade de se desenvolver um método universal de quantificação" como mencionado por Carty e Senapati (1998). Conforme esses autores, a plasticidade e a reologia da massa dependem de:

- Interação entre partículas (forças de atração e repulsão);
- Concentração de partículas, distribuição de tamanhos de partículas e sua morfologia;
- Propriedades do meio: pH, concentração e tipo de íons dissolvidos e temperatura.

Esses fatores serão descritos detalhadamente no Capítulo 10.

Quanto à extrusora, além das recomendações do fabricante, o operador deve controlar a formação de vapor, a bomba de vácuo, o sistema hidráulico e o desgaste dos eixos helicoidais e das boquilhas.

4.2.4 Prensagem plástica

O processo de conformação por prensagem no estado plástico é o menos empregado pela indústria cerâmica de louça de mesa, embora seja bastante rápido e preciso. Essa técnica consiste de dois estampos de gesso ou de aço, ou ainda de resina porosa, em que o estampo inferior recebe uma rodela de massa plástica (bolacha), e o estampo móvel superior exerce uma forte pressão (50-100 kg/cm²), de modo a modelar a bolacha na forma do objeto desejado (Figura 4.9). Uma canaleta nos dois estampos, circundando o modelo, recolhe o excesso de massa na prensagem. A remoção da peça conformada do estampo, geralmente, é manual, e a facilidade ou dificuldade de remoção é função da natureza do estampo utilizado. De tal modo, os estampos em gesso, devido à sua higroscopicidade, facilitam a remoção. Contudo, eles apresentam uma reduzida resistência, o que limita sua vida útil. Os estampos em aço possuem a superfície de conformação com revestimento polimérico para facilitar o desmolde. Já os estampos em resina porosa constituem uma solução intermediária, uma vez que são mais resistentes ao desgaste que os de gesso e mais leves que os de aço. Os estampos têm um sistema capilar nos dois moldes que permite, de modo independente, exercer vácuo na conformação e pressão positiva no posterior desmolde (Figura 4.9). Esse método de conformação foi desenvolvido por uma empresa americana e é conhecido como processo RAM (RAM press).

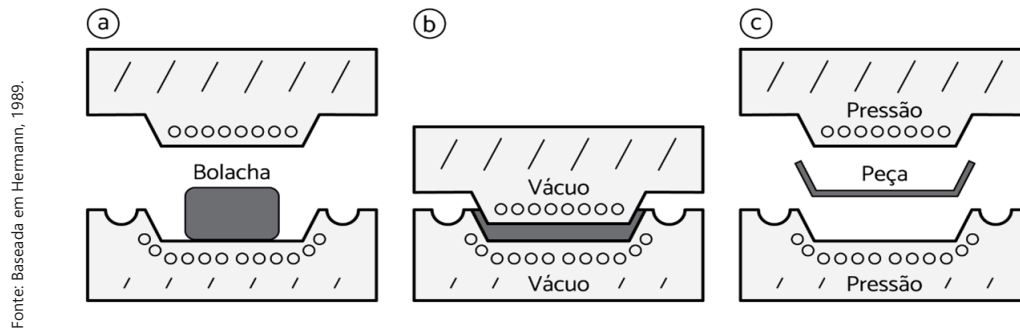


FIGURA 4.9 Esquema de conformação plástica com moldes aerados. A: estampo superior e inferior recebem a bolacha; B: baixa pressão (sucção de umidade e retenção da peça); C: sob pressão (ejeção da peça e desaeração).

O sistema de tubos capilares está conectado a uma bomba de vácuo que ora retira a umidade dos estampos fechados e retém a peça conformada no estampo superior (vácuo) e ora emite ar comprimido em ambos estampos (pressão) liberando a peça conformada (Figura 4.9).

4.2.5 Roller (torneamento)

Na indústria cerâmica de louça de mesa, a produção de peças planas, como pratos, pires e travessas, constitui cerca de 75% da produção total. É natural, então, que esforços e recursos fossem investidos ao longo do tempo na busca da automatização do processo de produção. O uso de uma tecnologia mais moderna na conformação plástica precisou de mais tempo para alcançar um processo automatizado e flexível (quanto aos tipos de peças produzidas), em relação à colagem.

O torno, movido com os pés, foi considerado a primeira “máquina” desenvolvida pelo homem capaz de aumentar a produção e manter a mesma qualidade das peças confeccionadas. Com o advento da eletricidade, o torno foi motorizado, embora a conformação ainda permanecesse manual. Sua evolução se deu pela adaptação de uma ferramenta (calibro) e de um molde de gesso com o perfil da peça cerâmica a ser moldada. Tanto o molde de gesso quanto a ferramenta são destacáveis, permitindo, pela substituição, uma variada gama de peças cerâmicas. O passo seguinte foi o desenvolvimento do “*roller head machine*” (máquina para o torneamento com cabeçote rotativo, ou simplesmente *roller*) em 1884 pela Netzsch da Alemanha e Inglaterra. Embora os princípios básicos de funcionamento do *roller* tenham se mantido, os avanços tecnológicos da mecânica e da eletrônica imprimiram, nesse equipamento, um admirável nível de automação. A Figura 4.10 apresenta o *roller* para conformação de pratos.



FIGURA 4.10 Roller, ou máquina para o torneamento com cabeçote rotativo (*roller head machine*), com carregamento manual.

Os constituintes e as etapas da conformação por *roller* são os seguintes:

- Mesa com arames de aço espaçados e paralelos (denominada de harpa) para o corte dos tarugos em rodela ("bolachas");
- Mesa giratória;
- Uma coluna de discos giratórios;
- Uma mesa com encaixes para posicionamento dos moldes de gesso/resina;
- Cabeçote moldador, em aço, com movimento de precessão em torno da superfície da peça moldada.

Em uma fábrica semiautomatizada, o operador do *roller* retira do cavalete um tarugo e o coloca sobre a harpa. Ao baixá-la, os arames cortam o tarugo em diversas rodela, que devem ter uma espessura adequada à formação da peça cerâmica com reduzida perda por rebarbas. A seguir, o operador coloca a rodela (bolacha) sobre cada disco da mesa. A sequência de operação é toda automatizada, ocorrendo a conformação, a retirada de excesso de massa e o envio da peça sobre o molde de gesso ao secador. A Figura 4.11 ilustra o processo.



Fonte: Sama, 2019.

FIGURA 4.11 Ao fundo, a bolacha sobre o molde de gesso. À esquerda, a peça conformada sob o *roller*. Na frente, o molde e a peça sobre a esteira de transporte ao secador.

As Figuras 4.12 e 4.13 mostram, respectivamente, a conformação de pratos e xícaras pelo sistema *roller* com os respectivos cabeçotes.



FIGURA 4.12 Detalhe na conformação de prato, com a saída do excesso de massa.



FIGURA 4.13 Detalhe na conformação de xícara, com a saída do excesso de massa.

Os estampos de gesso são fixados nos mandris, sob a mesa, por meio de vácuo e giram a 500 rpm, enquanto o cabeçote gira no mesmo sentido a 400 rpm. No contato entre o cabeçote e estampos (há uma diferença na velocidade de rotação) ocorre uma ação de corte na massa cerâmica que, devido ao movimento rotativo-oscilatório do cabeçote, distribui-se de modo homogêneo sobre toda a superfície do estampo. A massa é forçada a escorrer do centro para a periferia do estampo e é cortada por uma lâmina de aço adequadamente posicionada para cortar a rebarba ou "sobra" de massa (Figuras 4.12 e 4.13). A prática tem mostrado que é recomendável um excesso de massa na bolacha da ordem de 30 a 40% para a correta conformação da peça. Neste sentido, a espessura e o diâmetro da rodela de massa e o consequente ajuste dos arames da harpa devem manter uma relação com as dimensões da peça conformada (xícara, prato, saladeira, etc.).

Para evitar a adesão da massa cerâmica no cabeçote, esse é aquecido através de uma resistência elétrica, controlada por termostato. A temperatura ideal de trabalho deve ser testada experimentalmente, uma vez que ela depende da umidade da massa. A adesão da massa ocorre no cabeçote frio, e a formação de trincas minúsculas na peça, no cabeçote muito quente. A umidade da massa normalmente varia de 20 a 25%.

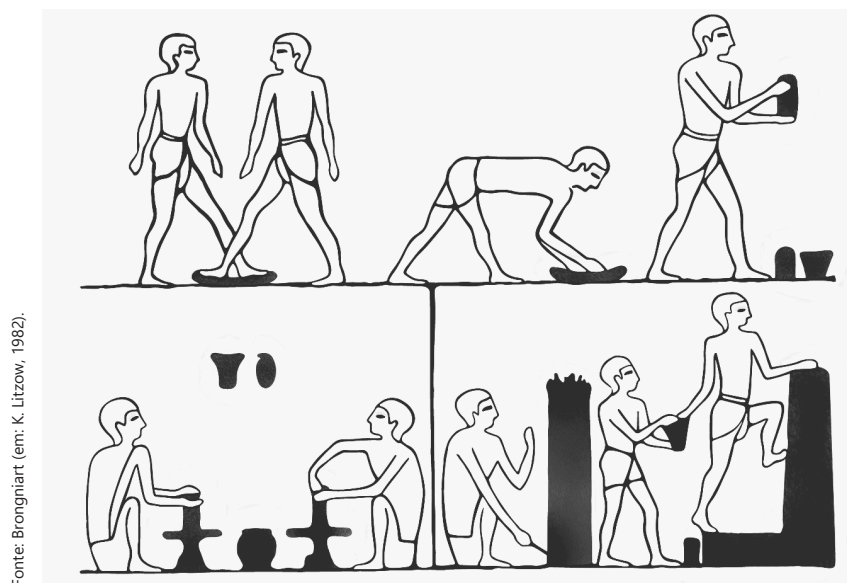
O desgaste dos estampos de gesso depende da granulometria e da umidade da massa. De um modo geral, sua vida útil é de 100 a 120 ciclos. Desse modo, de acordo com a forma de secagem e a capacidade de produção do *roller*, o número de estampos necessários varia de 100 a 300.

Os primeiros *rollers* monofusos, ainda em atividade nos dias de hoje, produzem cerca de 300 a 600 peças por hora. Os avanços tecnológicos permitiram a construção de unidades para a produção de pratos, pires, xícaras, canecas, ramequins, saladeiras, etc., de forma automatizada, isto é, desde a formação dos tarugos, passando pelo corte, posicionamento dos moldes, conformação, retirada dos moldes e envio ao secador. A capacidade de produção dessas unidades é superior a 1000 peças por hora e podem ser controladas por um único operador.

A nova linha de produção da Sama (2019) é inteiramente automatizada, do corte da bolacha à obtenção do produto em seu formato final. Ela tem um ou mais *rollers* e permite, de forma integrada, a secagem da peça, a retirada do suporte de gesso, o transporte e, como diferencial, a aplicação das alças – com a fixação, esponjamento e acabamento – por um dispositivo robô, que comporta a produção de xícaras e tigelas de diferentes tamanhos. Os moldes de gesso vazios são enviados de volta através do secador e, em seguida, retornam ao dispositivo de inserção da bolacha. O sistema guarda na memória todos os parâmetros e ajustes para cada tipo de produto, permitindo a perfeita repetição de cada moldagem. Dependendo da forma e do tamanho dos artigos, a produção pode alcançar 1200 peças/hora. As unidades para pratos produzem peças em diâmetros de 19 a 35 cm e de 40 a 72 cm.

4.2.6 Torno

Há cerca de 2000 anos a.C., a cerâmica já apresentava um apreciável grau de desenvolvimento, sobretudo pelo uso do torno ou da roda de oleiro, que permitia dar aos produtos cerâmicos uma forma mais regular e perfeita, além do aumento considerável da produção. A Figura 4.14 reproduz uma pintura encontrada nas catacumbas de Tebas, uma cidade no antigo Egito, sendo mostradas as etapas da fabricação dos objetos cerâmicos: dois operários preparam com os pés a massa cerâmica (processo empregado até os dias atuais, principalmente por indígenas em várias partes do mundo); outros operários trabalham em seus respectivos tornos; por último, observa-se um operário acendendo o forno e outros operários enforcando as peças para a queima. Essa pintura, na Figura 4.14, registra o uso, já naquela época, do torno como máquina de produção. Provavelmente, o torno foi o primeiro equipamento de engenharia desenvolvido no mundo (Litzow, 1982).



Fonte: Brongniart (em: K. Litzow, 1982).

FIGURA 4.14 Pintura existente nas catacumbas de Tebas indicando a fabricação de peças cerâmicas.

Até o aparecimento da eletricidade como fonte de energia motriz, as melhorias no torno foram de natureza ergonômica, mantendo o acionamento executado com os pés, ainda hoje é utilizado dessa forma na produção artesanal. O surgimento do motor elétrico, no fim dos anos 1800 e início dos anos 1900, ensejou um fantástico desenvolvimento de máquinas para a conformação de peças cerâmicas. O torno moderno incorporou o motor elétrico e um sistema de controle da velocidade e do sentido da rotação, muito utilizados no *atelier* cerâmico. É claro que o ápice de desenvolvimento desses equipamentos foi a construção do *roller head machine*, mostrado no item anterior.

4.3 CONFORMAÇÃO NO ESTADO DE BARBOTINA

A barbotina é uma suspensão coloidal que em repouso, torna-se um gel. Por essa razão, ela deve estar em constante agitação, mantendo a sua fluidez. Portanto, dois fenômenos são associados à conformação no estado de barbotina: de um lado, a extração da água; de outro, de modo simultâneo, a gelificação da suspensão. Esse processo de conformação, também conhecido por colagem, permite a modelação de peças cerâmicas com formatos complexos e de reduzidas espessuras, mas com densidade uniforme, com parâmetros tecnológicos constantes. Essa técnica, muito simples e econômica, é empregada tanto pelos *ateliers* cerâmicos artesanais quanto pelas indústrias na produção de cerâmicas sanitárias e louças de mesa.

A barbotina é vertida ou bombeada sob pressão para o interior de moldes de gesso (ou de resina) no formato da peça cerâmica desejada, os quais apresentam as condições de capilaridade e absorção para que ela perca água e gelifique até atingir a espessura ou a formação de parede desejada. O processo de conformação no estado de barbotina ou colagem comporta duas situações:

Molde aberto: a barbotina é vertida para dentro do molde, preenchendo-o até a boca e aguardando determinado tempo para a formação de parede. Decorrido esse tempo e formada a parede na espessura desejada, o excesso de barbotina é vazado e o molde deixado em repouso. Essa técnica é empregada na conformação das denominadas “peças ocas” – sopeiras, bule, cafeteira, açucareiro, etc. (Figura 4.15).



FIGURA 4.15 Conformação de bule (Molde aberto).

Molde fechado: a barbotina é vertida para dentro do molde, preenchendo-o totalmente. A absorção de água e gelificação da barbotina, de modo contínuo, dão origem à peça formada no vazio das partes (táculos) do molde. Essa técnica geralmente é empregada na conformação de travessas e pratos especiais, em que a espessura de parede corresponde ao espaço entre as duas partes do molde, Figura 4.16.



FIGURA 4.16 Conformação de travessas (molde fechado).

De acordo com R. Hermann (1989), em seu artigo “Slip Casting in Practice”, uma barbotina destinada à conformação por colagem deve apresentar as seguintes características:

- Baixo conteúdo de água;
- Rápida formação de parede;
- Rapidez e facilidade de desmoldagem da peça cerâmica;

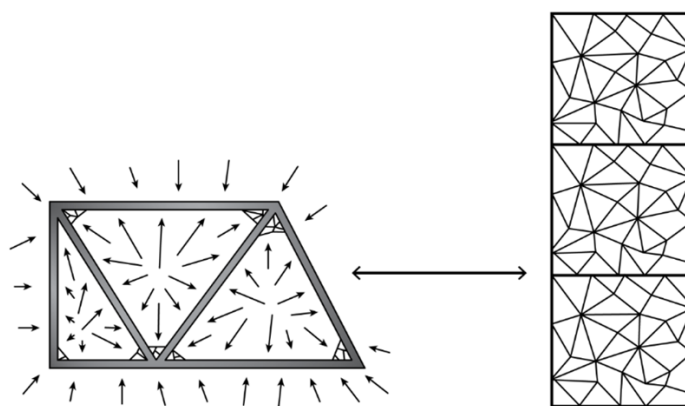
- Facilidade de manuseio das peças a verde;
- Retração adaptada ao molde;
- Baixo envelhecimento;
- Resistência, propriedades óticas e aptidão para esmaltação.

Isso significa que a barbotina deve apresentar uma distribuição granulométrica e propriedades físicas e reológicas que lhe confirmem estabilidade de modo tal que a produção não sofra solução de continuidade. Por isso a importância do controle permanente dos parâmetros, sobretudo da viscosidade e densidade, mantendo-os dentro da variabilidade aceitável. Em alguns casos, como a conformação em máquinas injetoras, ademais desses parâmetros, o controle da temperatura da barbotina é de fundamental relevância.

Uma vez constatada a formação de parede na espessura desejada – caso do molde aberto –, o excesso de barbotina é removido e o molde é deixado emborcado por cerca de 10 a 20 minutos. Devido à perda contínua de água, absorvida pelo molde, a peça irá se contrair gradualmente e, nesse processo, criam-se tensões, principalmente nos pontos críticos do molde (contornos e cantos vivos), as quais podem resultar em trincas que irão se manifestar de imediato, na desmoldagem, ou posteriormente na secagem e na queima. Por outro lado, pode ocorrer uma excessiva aderência da peça ao molde, dificultando seu descolamento e aumentando sobretudo as tensões. Caso o controle da plasticidade se mostre ineficiente na eliminação das trincas, a geometria do molde deve ser repensada.

A conformação no estado de barbotina fundamenta-se no fenômeno da gelificação de suspensões com elevado conteúdo de sólidos deixadas em repouso. Quando as partículas da solução são muito pequenas, de dimensões coloidais, há uma interação eletrostática tipo dipolo-dipolo, em que umas se movimentam em direção a outras sob a ação das forças de Van der Waals, alterando as propriedades reológicas da barbotina.

As partículas, embora fracamente ligadas, formam a estrutura do gel, de modo que as fases sólida e líquida se permeiam completamente. O gel tem a particularidade de, ao ser submetido a uma adequada agitação (ou taxa de cisalhamento *shear rate*), tornar-se fluido, e, ao ser deixado em repouso, novamente se gelificar. As suspensões com essas características comportamentais são denominadas fluidos de Bingham (ver Capítulo 10). As partículas coloidais, fracamente unidas por ação das forças de Van der Waals, formam uma rede tridimensional, na qual os coloides ocupam as arestas dos tetraedros, como a Figura 4.17. Embora esta não seja uma descrição absolutamente precisa da estrutura de gel, ela ajuda à compreensão do fenômeno, pois dá uma ideia da imobilização dos coloides (Sacmi, 2010).



Fonte: Sacmi, 2010.

FIGURA 4.17 Três células tetraédricas que formam a estrutura aberta do gel. As setas indicam o sentido da migração das partículas na suspensão.

A união das células formando uma estrutura espacialmente contínua dá origem ao gel, denotando o aumento

da viscosidade da suspensão e seu limite plástico. Em suspensões densas, como as barbotinas para a colagem, a proximidade das partículas tem um curto caminho de difusão, imobilizando os coloides e as partículas maiores na estrutura do gel e, simultaneamente, criando caminhos entre as celas. Isso permite que a água migre por entre essas partículas na direção da superfície do molde de gesso (Sacmi, 2010).

No processo de colagem, a formação de parede não é uma função linear do tempo, mas de vários fatores, tais como:

- O empacotamento das partículas;
- A densidade da barbotina;
- A porosidade do gesso;
- A geometria do molde;
- A permeabilidade da camada inicial depositada na superfície interna do molde.

Assim, quando a parede começa a se formar, se a perda de água é muito alta e a gelificação muito baixa, a taxa de formação de parede será reduzida devido à baixa permeabilidade da camada inicial. Ao contrário, se a gelificação é alta e a perda de água é baixa, a taxa de formação de parede é alta. Lembrando: a perda de água e a gelificação decrescem com o tempo, embora iniciem simultaneamente, e suas taxas relativas é que irão determinar o domínio de uma ou de outra. Ou seja, no início da etapa de formação de parede, o gradiente do fluxo de água é maior e a resistência ao fluxo é mínima, em razão da baixa espessura da camada depositada. Vejamos:

- Se a taxa de gelificação é alta, há uma rápida difusão das partículas coloidais na estrutura do gel e os caminhos para a passagem e o transporte da água adquirem rapidamente sua dimensão máxima. Desse modo, a taxa de formação de parede chega ao seu máximo;
- Ao contrário, se a taxa de gelificação é baixa, as partículas coloidais demoram para se fixar na estrutura do gel e a água adquire um elevado gradiente de fluxo através dos canais, transportando aquelas partículas coloidais que estão livres e depositando-as nas paredes do molde, passando a obstruir os poros e reduzindo a taxa de conformação.

Consideremos as características mais importantes da barbotina e em seus efeitos no processo de colagem:

- Composição da barbotina: o teor das matérias-primas plásticas na composição da barbotina influencia na espessura, no tempo de formação de parede e na permeabilidade. Um elevado conteúdo de argilas e caulim em relação ao feldspato e o quartzo, por exemplo, irá proporcionar uma barbotina com baixa permeabilidade e longo tempo de formação de parede. Os ensaios de laboratório são fundamentais na definição dos percentuais de matérias-primas plásticas e não plásticas;
- Distribuição granulométrica: o comportamento reológico da barbotina, o grau de empacotamento das partículas e a velocidade de formação de parede são fortemente influenciados pela distribuição granulométrica. Uma boa gelificação decorre de uma adequada quantidade de partículas coloidais em suspensão (grande área superficial específica). Também a resistência mecânica e a permeabilidade da camada depositada junto à parede do molde, têm estreita relação com a distribuição granulométrica;
- Estado de floculação da barbotina: os valores da viscosidade e tixotropia da suspensão decorrem de seu estado de floculação. Por vezes, é necessário que defloculante e floculante estejam presentes na suspensão para controlar o balanço entre as forças de Van der Waals em altas viscosidades e a repulsão eletrocinética a baixas viscosidades;
- Densidade da barbotina: o aumento da concentração de sólidos acelera a formação de parede. Isso justifica a utilização de defloculantes para se trabalhar com maiores densidades;
- Temperatura: o aumento da temperatura da barbotina basicamente resulta em dois efeitos:
 - (1) Reduz a viscosidade da água, acelerando a formação de parede. O aumento de temperatura também amplia o intervalo de defloculação, e a taxa de colagem aumenta em 25% (McCauly, 1983). É importante destacar que a redução da viscosidade da barbotina em temperatura cons-

tante (diminuindo o teor de sólidos, por exemplo), diminui a taxa de colagem. A temperatura ideal é em $\sim 40^\circ\text{C}$, preferencialmente, sem muita diferença de temperatura entre molde e barbotina, pois, quando o molde está frio (15°C), a peça perde a rigidez (Phelps, 1982);

(2) Aumenta a tixotropia da suspensão, quando ela estiver inicialmente subdefloculada, e a diminui quando a suspensão estiver sobredefloculada. Em outras palavras, se a barbotina está subdefloculada, a velocidade de formação de parede é aumentada consideravelmente e o tempo de colagem é reduzido. Ao contrário, se a barbotina está sobredefloculada, o aumento de temperatura sempre aumenta a taxa de colagem, mas em menor grau do que no primeiro caso (Sacmi, 2010).

Uma última consideração se faz necessária. Muitas louças de mesa, tais como sopeiras, leiteiras, bules e açucareiros, têm partes que são produzidas separadamente (asas, tampas, etc.) e unidas depois quando ainda estão "a verde". Por se tratarem de peças produzidas com diferentes espessuras e tempo de colagem, que devem ser unidas ao mesmo tempo, é fundamental que a retração diferencial entre as partes unidas e a barbotina usada como cola seja reduzida. A fim de aumentar a capacidade adesiva da barbotina, é recomendável que ela seja floculada. Uma alternativa é o emprego de sal de cozinha (NaCl), sulfato de magnésio (MgSO_4) ou carboximetilcelulose (CMC), que aumentam a viscosidade da barbotina e mantêm estável o seu teor de umidade.

Embora alguns autores tenham feito algumas tentativas de equacionar a colagem como um processo de difusão, a prática confirmou que a melhor interpretação é dada por equações que a consideram como um processo físico de filtração, como na Equação 4.1 (Klein, 1997):

$$x^2 = \frac{2p \cdot C \cdot \phi^3}{\eta \cdot \phi \cdot \kappa \cdot Ss - (1 - p - C)(1 - \phi)^2} \cdot t \quad (4.1)$$

Onde,

χ : espessura do corpo [mm];

p : pressão [MPa];

C : concentração de sólidos na suspensão;

η : viscosidade da água (ou de outro líquido, se for o caso) [Pa.s];

ϕ : esfericidade das partículas (esfera = 1);

k : fator de empacotamento dos grãos;

ϕ : valor médio da porosidade da camada de sólido depositada na parede do molde;

Ss : superfície específica dos grãos [mm^2/mm^3];

t : tempo de formação da peça [s].

Por meio da Equação 4.1, pode-se destacar que:

- $x \sim p^{1/2}$; portanto a espessura da colagem (x/t) aumenta com o aumento da pressão.
- $x \sim 1/\eta^{1/2}$; o aumento da temperatura, o que reduz a viscosidade da água, aumenta a espessura.
- $x \sim 1/Ss$; a redução da fração coloidal aumenta a espessura.
- $x \sim 1/k^{1/2}$; durante o início da colagem o empacotamento das partículas é pequeno, estando as partículas "frouxas", mas à medida que a densidade da camada depositada aumenta, sendo a máxima densidade representada por $k = 1$, a velocidade de formação (x/t) decresce.

4.3.1 Colagem com molde aberto

Na maioria das indústrias cerâmicas produtoras de louça de mesa, dois modos de colagem são empregados: "molde aberto", para as denominadas "peças ocas" (sopeiras, bules e cafeteiras), e "molde fechado", para peças

grandes (travessas e pratos para bolos). Esse último modo será discutido no Item 4.3.2.

O fluxograma das etapas de conformação em molde aberto é apresentado na Figura 4.18, e as etapas do processo são analisadas detalhadamente posteriormente. Um cuidado especial deve ser observado no ajuste ou encaixe das partes (tacelos) que compõe o molde para evitar eventuais defeitos nas fases de secagem ou de queima. No processo artesanal, o encaixe dos tacelos se dá por saliências e reentrâncias (macho/fêmea) cunhadas na fabricação do molde. Na indústria, são utilizadas peças plásticas (malhetes) macho/fêmea, dispostas nos tacelos no momento da fabricação do molde. Esse sistema é mais efetivo e duradouro.

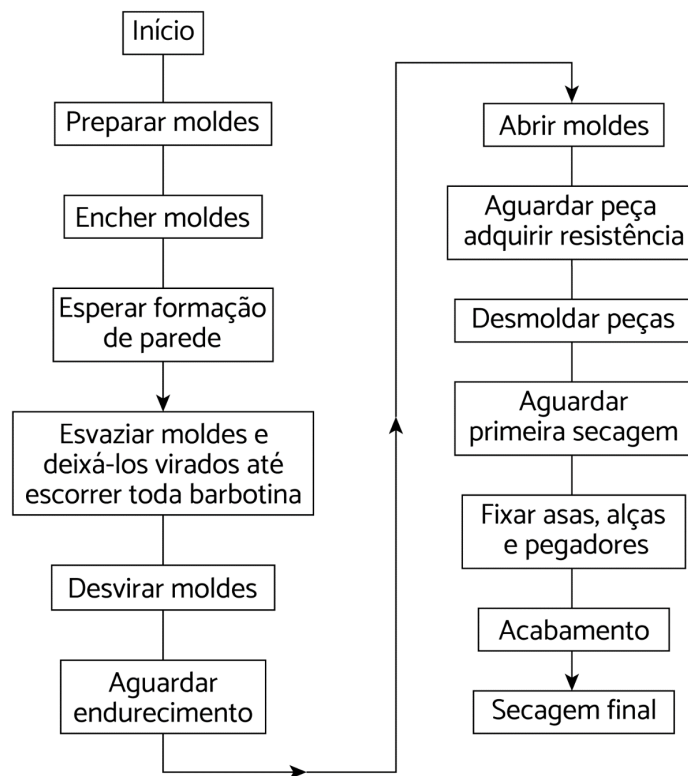


FIGURA 4.18 Fluxograma das etapas de conformação em molde aberto.

Descreveremos as etapas do processo:

- Preparação dos moldes: antes da junção dos tacelos, eles devem ser limpos, removendo os restos de massa e poeira acumulados nas paredes internas. Algumas empresas e *ateliers* cerâmicos aplicam talco nas paredes internas do molde para reduzir a velocidade de absorção de água (o que também pode ser obtido por uma pré-umidificação) e para facilitar a desmoldagem. Em seguida, os tacelos são unidos e o conjunto formador do molde é firmemente estruturado com o auxílio de tiras de borracha ou cintas ajustáveis. Então, os moldes são dispostos sobre a bancada para serem preenchidos com a barbotina. Algumas empresas posicionam os moldes sobre suportes giratórios, geralmente de ferro fundido ou alumínio.
- Enchimento dos moldes: no processo artesanal, o enchimento dos moldes é executado com o auxílio de uma jarra ou caneca. Nessas condições, se o reservatório de barbotina não possui um mecanismo de agitação, como na indústria, a barbotina deve ser agitada com o auxílio de uma pá de madeira ou um plástico rígido. Na indústria, no processo manual, o enchimento dos moldes é feito por meio de uma mangueira ligada ao tanque de barbotina e dotada de uma torneira especial na extremidade (Figura 4.19A).

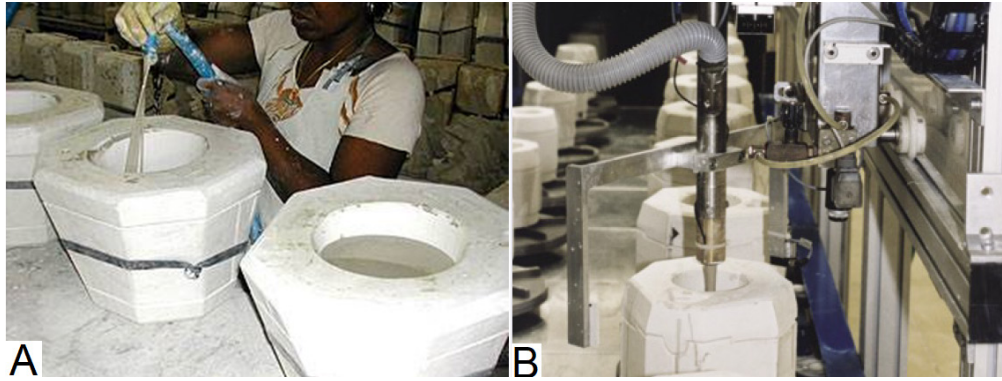


FIGURA 4.19 A. Enchimento manual. B. Enchimento automático (Sama, 2020).

- Quando o processo é automatizado, os moldes deslocam-se sobre uma esteira ou carrossel, passando sob uma torneira regulável que despeja o volume adequado de barbotina (Figura 4.19B). Pode ocorrer também de os moldes permanecerem fixos sobre a bancada e serem cheios por uma torneira individual, ligada a uma tubulação de alimentação de barbotina. Por vezes, sobretudo no processo artesanal, com os moldes dispostos sobre os dispositivos giratórios, sob os moldes são colocados pequenos calços de madeira, tornando-os um pouco inclinados. Desse modo, à medida que os moldes vão sendo cheios e girados, um dos lados do molde é preenchido antes, e, assim, todo o ar de seu interior é eliminado, proporcionando uma peça isenta de eventuais furos.
- Tempo de conformação: o gesso, graças à sua capacidade de absorção de água, através de sua rede de capilares, permite a deposição dos sólidos em suspensão, parte sólida da barbotina, constituindo o que se denomina “parede”. Num primeiro momento, junto à parede do molde, forma-se uma camada inicial que irá atuar como um filtro, a qual, em função de sua permeabilidade, irá condicionar o tempo de formação da peça cerâmica. O tempo depende de fatores tais como a umidade do molde, o ciclo de uso e a porosidade do molde, a viscosidade, a densidade e a temperatura da barbotina, além das dimensões da peça conformada (ver também a Equação 4.1). As peças de maior tamanho – sopeira, bule, cafeteira, jarra, conserveira, etc. –, com espessura de parede de 8 mm, demandam mais tempo de conformação, de 2 a 3 horas. Já as peças de menor tamanho – leiteira, açucareiro, molheira, saleiro, etc. – demandam menos tempo de conformação, de 1 a 2 horas; nesses tempos, considera-se todo o processo, desde o preenchimento até a desmoldagem. Quando se considera apenas o tempo de colagem, ele é ~1 h para os primeiros e ~20 min para os segundos. A espessura da parede da peça conformada deve ser respeitada, pois, se for menor do que a recomendada, pode originar uma peça muito frágil tanto a verde quanto após sua 1ª queima (chacotamento), devido à sua elevada retração. Se a espessura for maior do que a recomendada, podem ocorrer problemas como excesso de peso, paredes desiguais e fundo muito grosso.
- Tendo em vista que o tempo de formação da parede desejada é uma variável de difícil controle, face a ação dos fatores em jogo, os seguintes critérios podem auxiliar na busca de uma padronização:
 - a) Cada molde deve ter um número para controle do ciclo de uso;
 - b) Estabelecer o número máximo de vezes que cada molde pode ser usado até ser descartado;
 - c) Cuidar o comportamento dos moldes novos em relação aos usados, quanto ao tempo de colagem;
 - d) Cada tipo de peça deve ter seu tempo médio de conformação estabelecido;
 - e) O laboratório deve fazer um controle rotineiro dos parâmetros tecnológicos da barbotina.

A Figura 4.20 ilustra de modo singelo o mecanismo de formação de parede em um molde de gesso.

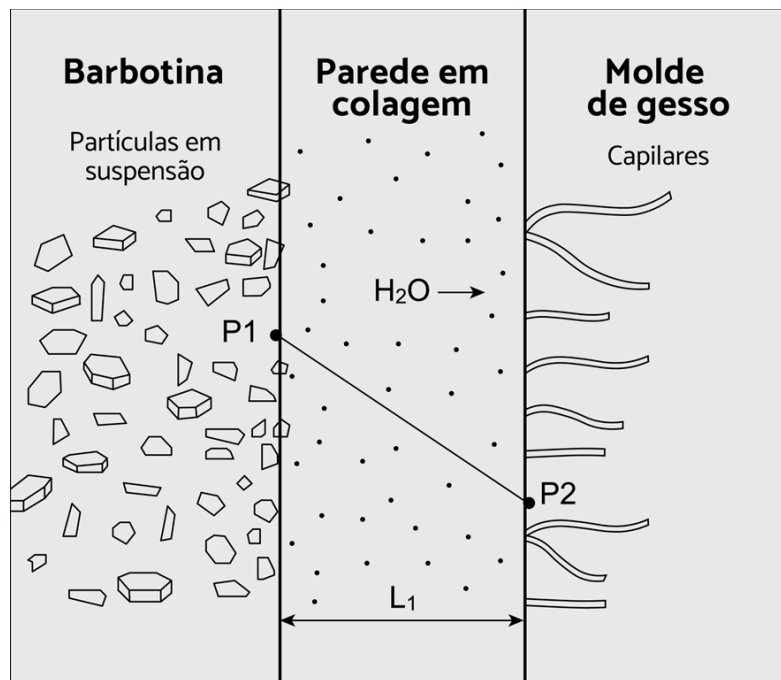


FIGURA 4.20 Molde de gesso, em corte, ilustrando o mecanismo de formação de parede. L1: Espessura de parede. ΔP (P2-P1): Queda de pressão.

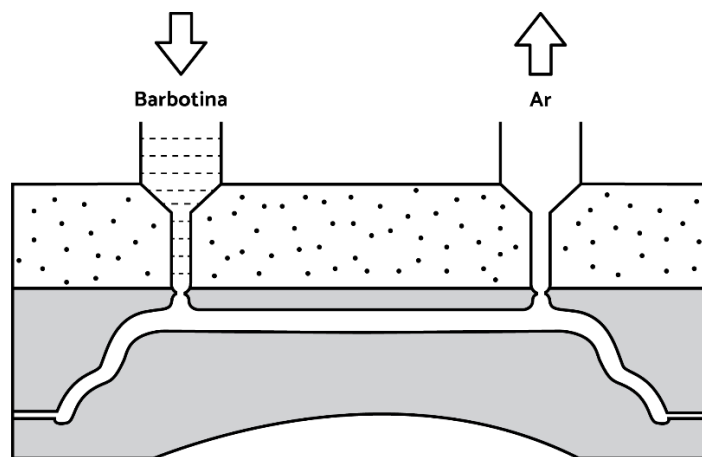
- Esvaziamento do molde: uma vez decorrido o tempo de formação de parede na espessura desejada, é feita uma incisão a mais ou menos 2 cm da "boca do molde" com auxílio de uma lâmina de corte. Se a espessura estiver dentro do padrão, o excesso de barbotina é removido virando-se os moldes e deixando-os emborcados por alguns minutos sobre a grade do tanque coletor. Deve-se evitar que a barbotina seque no interior da peça conformada, produzindo os chamados "cordões", "lágrimas" ou "relevos" na superfície da parede formada. A seguir, os moldes são desvirados, e a película de barbotina descerá pela parede da peça cerâmica conformada até o fundo, mantendo-a lisa. A barbotina recolhida no tanque não deve ser reutilizada no enchimento dos moldes, tendo em vista eventuais contaminações e, via de regra, seus parâmetros não corresponderem mais aos originais. Normalmente, ela retorna ao setor de preparação de massa, onde é reincorporada à moagem.
- Endurecimento: após removido o excesso de barbotina e desvirados os moldes, deixando-os em repouso por um tempo que varia de 30 a 60 minutos, executa-se um pequeno corte, com o auxílio de uma lâmina cortante, na camada depositada na boca do molde para examinar seu grau de endurecimento. Se foi atingido o grau de endurecimento desejado, remove-se a massa depositada na boca do molde (rebarba). A experiência do encarregado do setor é determinante nas decisões de todas as etapas do processo. É bom lembrar que vários fatores influem no processo de endurecimento da camada depositada na parede do molde a qual dá forma à peça cerâmica. Dentre esses fatores, destacam-se: o teor de sólidos em suspensão e sua distribuição granulométrica; a viscosidade e a densidade da barbotina, considerando sua temperatura; o grau de umidade e o número de ciclos de molde; e a temperatura e a umidade do ambiente.
- Abertura dos moldes: se a camada depositada adquiriu certa rigidez, são removidas as tiras de borracha ou cintas ajustáveis, e os taceiros são levemente afastados, mas ainda mantendo, em seu interior, a peça conformada, a qual assim permanece por um tempo de 10 a 30 minutos, a fim de adquirir uma resistência mecânica que permita manuseá-la sem perigo de quebra ou entortamento.
- Desmoldagem: tendo a peça cerâmica conformada adquirido resistência suficiente ao manuseio, os taceiros são totalmente removidos, e a peça é retirada e disposta no local de secagem ao natural. O tempo de permanência nessas condições varia em função do tamanho da peça, das condições do ambiente

(seco ou úmido) e, até mesmo, da época do ano (inverno/verão).

- **Acabamento:** as peças cerâmicas secas são conduzidas ao setor de acabamento, onde são esponjadas e lixadas, e são removidos os vincos e excessos de massa. Peças que têm pés ou reentrâncias são marcadas com mais intensidade com o auxílio de uma ferramenta de madeira ou de osso. Outras peças que levam alças, tampas, puxadores e asas são conformadas no mesmo tempo que seus complementos. É na etapa de acabamento que são colocadas as alças das sopeiras, as asas dos bules e leiteiras e os puxadores das tampas, observando-se que apresentem o mesmo teor de umidade para que ocorra uma perfeita fixação. O adesivo empregado, geralmente, é a própria barbotina de colagem aditivada com flocculantes. O excesso de adesivo nas peças fixadas é removido com um pincel de cerdas macias e úmidas.
- **Secagem:** as peças acabadas são deixadas secando ao natural, no ambiente da fábrica, ou introduzidas em secadores estáticos ou contínuos. O tempo de permanência é variável, contudo, a peça cerâmica deve atingir uma umidade média de 3% no máximo. Ver Capítulo 5.
- **Queima:** na maioria das empresas produtoras de louça de mesa, após a etapa de secagem, as peças são submetidas à primeira queima (em maior temperatura) e, posteriormente, à esmaltação e à queima decorativa (dependendo do tipo de louça, como na porcelana dura, a primeira queima é em menor temperatura, seguida da esmaltação e nova queima). Algumas empresas produtoras de louça de mesa de grês e, até mesmo, de porcelana, utilizam o processo de monoqueima, em que, após secas, as peças são esmaltadas e queimadas, suprimindo o chacotamento (primeira queima). Ver Capítulo 6.

4.3.2 Colagem com molde fechado

O processo consiste na introdução da barbotina na cavidade existente entre os dois tacelos do molde. Um deles modela a parede externa e o outro a parede interna da peça cerâmica, como pode ser observado na Figura 4.21.



Fonte: Baseada em Sacmi, 2019.

FIGURA 4.21 Colagem em molde fechado.

A colagem em molde fechado é empregada na fabricação de peças cerâmicas “planas”, como travessas, pratos especiais e tampas. A espessura do item é geralmente maior do que na colagem de molde aberto.

Nesse processo, especial atenção deve ser dada às características reológicas da barbotina, as quais não diferem muito daquelas em molde aberto. É importante que as propriedades da barbotina se mantenham ao longo das operações, etapas em que ocorrem fenômenos de gelificação ou separação (ou segregação) dos componentes durante a fase de endurecimento ou consolidação. Como já mencionado, a deposição das partículas nas paredes de gesso do molde e sua conseqüente compactação ocorre porque o líquido, em razão da tensão superficial, é suc-

cionado pela estrutura capilar do molde, formando uma camada cuja espessura aumenta com o passar do tempo. Em face disso, a velocidade de deposição decresce porque a camada que se forma age como um meio filtrante que dificulta o fluxo da água (Figura 4.20). A velocidade de deposição depende da temperatura, da tensão superficial, da fluidez da barbotina, entre outras. Porém, vale ressaltar que a perfeita execução das operações de colagem é fundamental para se obter uma boa velocidade de colagem, sendo a execução mais crítica do que na colagem de molde aberto.

Na colagem em molde fechado, o taceo superior do molde geralmente possui duas aberturas. Por uma delas é introduzida a barbotina, enquanto, pela outra, o ar contido no espaço entre os taceos é expulso (Figura 4.21).

Os tempos de formação da parede e, posteriormente, para a abertura do molde variam em função do tamanho da peça conformada, das condições do molde e da barbotina. Na realidade, a sistematização e a otimização dos parâmetros do processo acabam sendo estabelecidos à medida que aumenta a experiência dos operadores. Por essa razão, seja no processo artesanal, seja no industrial, devem ser anotados uma série de fatores, como: os detalhes de todos os procedimentos práticos, as quantidades dos materiais usados, a umidade e a viscosidade da massa, o tempo de formação de parede, o peso da peça desmoldada, o tempo de secagem, os parâmetros do esmalte, o peso de esmalte aplicado, a curva de queima e os resultados finais, ou seja, da peça pronta. Com o histórico de fabricação de cada produto constrói-se a sua ficha, a qual possibilitará, a cada nova produção, o sucesso dos resultados.

4.3.3 Colagem sob alta pressão (injeção)

O processo de moldagem ou conformação por injeção (*injection moulding*), bem conhecido e dominado pela indústria de polímeros, encontrou, na indústria cerâmica, uma série de obstáculos técnicos, hoje plenamente superados.

A moldagem por injeção consiste na utilização de ~50% de termoplástico, o qual funde na extrusão a quente, formando um fluido capaz de ser injetado e preencher o molde. A utilização para louças se mostrou inviável, embora o processo seja muito utilizado para cerâmicas avançadas de pequena dimensão, formato complexo e alta precisão dimensional (Reed, 1995).

Uma variação do processo foi adaptada para louças, eliminando os termoplásticos e aproveitando a plasticidade das argilas como forma de viabilizar a injeção. Massas plásticas argilosas para a injeção foram inicialmente utilizadas para a confecção de asas para xícaras e, posteriormente, para a confecção de pratos. Entretanto, mostrou-se menos eficiente do que o *roller* (Rado, 1988).

A utilização de uma barbotina que fica pressurizada em um molde que atua como meio filtrante e onde a peça é conformada recebeu o nome de colagem sob pressão (*pressure casting*). Na indústria de louças, é também referida como "colagem por injeção".

4.3.3.1 Colagem por injeção

Inicialmente, a colagem por injeção foi empregada na produção de louça sanitária, utilizando moldes de gesso e pressões até 1 bar. Para pressões acima desse valor, os moldes de gesso eram reforçados. O alto custo dos moldes de gesso e o reduzido ciclo operacional induziram a indústria a buscar e experimentar novos materiais. Assim, na década de 1980, surgiram as resinas porosas obtidas por polimerização, que permitiram a obtenção de moldes com dimensões médias de poros de 0,5 a 40 μm , porosidade aberta de 20% a 40% em volume, resistência mecânica à compressão de 20 a 70 MPa e resistência à flexão de 8 a 20 MPa, ademais da resistência térmica de 85°C a 95°C. Isso revolucionou a indústria de louças sanitárias, com ganhos de escala e qualidade.

O emprego de moldes de resina e o desenvolvimento de máquinas injetoras na indústria cerâmica de louça de mesa foram uma decorrência natural.

A empresa alemã Sama Maschinenbau GmbH, de Weissenstadt, atualmente pertencente ao Grupo SACMI, de Imola, Itália, está na vanguarda mundial no desenvolvimento e na produção de máquinas injetoras e moldes de resina para louça de mesa. Assim, para descrever as operações da injetora, valemo-nos das informações da Sama.

A barbotina para injeção deve estar com densidade de $1,72 - 1,80 \text{ g/cm}^3$, o resíduo em malha ABNT 325 entre 3 e 4%, e a viscosidade em Copo Ford abertura 4 mm igual a 170s. Com esses parâmetros, a barbotina é armazenada num tanque dotado de agitador, de onde ela desce por gravidade para alimentar a injetora. Antes de ser injetada sob pressão, a barbotina é aquecida a 45°C por meio de uma serpentina.

O molde de resina porosa é composto de duas partes (macho e fêmea), sendo uma fixa e a outra móvel. Dependendo da peça a ser injetada, o molde poderá conter uma ou várias cavidades (Figura 4.22A), como para conformação de uma xícara. Na Figura 4.22B, observam-se os canais de drenagens que cumprem três funções:

- Sucção: para retirar a água de conformação (da barbotina);
- Injeção de ar: abertura do molde;
- Injeção de água: retro lavagem.

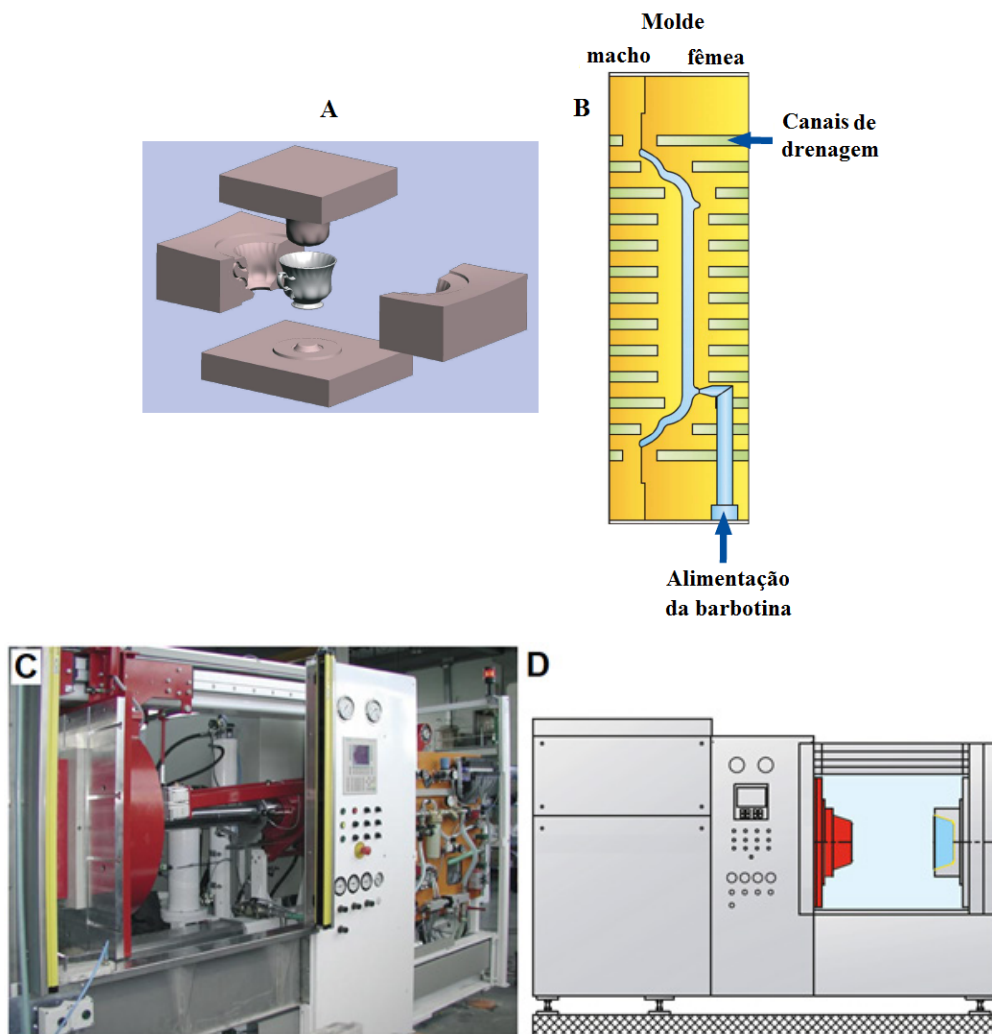


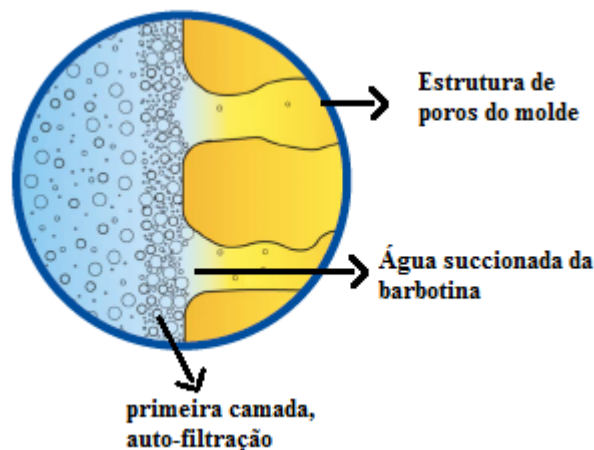
FIGURA 4.22 A: Molde poroso de xícara para alta pressão. B: Molde para pratos, mostrando sua estrutura. C: Máquina de injeção. D: Desenho esquemático de máquina de injeção.

Fonte: Sama, 2020.

Nas Figuras 4.22 C e D são mostrados uma moderna injetora e o correspondente desenho esquemático. De um modo geral, a sequência das operações é a seguinte:

- 1) Fechamento do molde sob pressão;

- 2) Injeção de barbotina na cavidade do molde;
- 3) Durante o enchimento da cavidade há um leve aumento na pressão de barbotina. Forma-se a denominada "primeira camada", a qual atua como uma barreira filtrante durante a eliminação da água. Essa camada evita a penetração de pequenas partículas na estrutura porosa do molde (Figura 4.23);
- 4) Aumento da pressão (vácuo) até o valor determinado, que é então mantido até que a peça esteja conformada. O aumento da pressão pode se dar de modo paulatino, aumentando à medida que aumenta a espessura de parede, mantendo-se em um patamar e, após, diminuindo até 1 atm, para só recomeçar em um outro ciclo;
- 5) Na sequência, em pressão atmosférica, o molde se abre e a peça é removida com auxílio de um equipamento manual de sucção dotado de ventosas. Simultaneamente, é injetado ar comprimido no molde para auxiliar a desmoldagem. Em seguida, é injetada água para limpeza do molde. Todos os fluidos são injetados pelos canais de suprimento (alimentação). Especial atenção deve ser dada à água de limpeza, que deve ser filtrada e desmineralizada (não dura) tendo em vista a vida útil do molde;
- 6) Normalmente, a cada 30 minutos, são coletadas amostras da barbotina do tanque de alimentação para controle da densidade, viscosidade e resíduo em malha ABNT 325, e dos bicos injetores para controlar a temperatura.



Fonte: Sama, 2020.

FIGURA 4.23 Contato da estrutura porosa do molde com a barbotina.

Consoante à Sama, as vantagens da conformação por injeção à alta pressão são as seguintes:

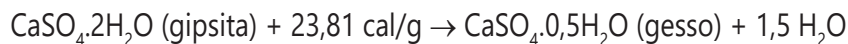
- 1) Aumento da qualidade:
 - Superfície das peças com alto acabamento;
 - Resistência ao desgaste dos moldes porosos;
 - Precisão dos contornos e do relevo das peças;
 - Elevado grau de exatidão das dimensões das peças, até mesmo, após o uso prolongado do molde;
 - Peso constante das peças;
 - Menor esforço na limpeza e esponjamento das peças;
 - Aumento da resistência ao manuseio, com diminuição do risco de deformação;
 - Menor dependência da destreza do operador.
- 2) Aumento da Produtividade:
 - Elevada flexibilidade de produção graças à rápida mudança de moldes;
 - Eliminação dos grandes espaços de estocagem dos moldes de gesso e da necessidade de secá-los;
 - Ambiente de trabalho confortável;
 - Menos trabalho "pesado";
 - Elevado rendimento por operador;

- Diminuição do espaço necessário à produção devido à área compacta;
- Operação simples e altamente segura da máquina;
- Fácil *know-how* e reprodutibilidade dos parâmetros técnicos das peças;
- Moldes totalmente porosos com longa vida útil;
- Maior automação dos ciclos de operação.

Observa-se que como desvantagens têm-se o alto custo capital e, conseqüentemente, a perda da flexibilidade na mudança de formato de peças.

4.3.4 Molde de gesso

O gesso empregado na indústria cerâmica deriva da rocha de gesso di-hidratado, composta principalmente por gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), por desidratação parcial. O grau de desidratação da rocha é determinado pela temperatura e pelo tempo que essa se mantém. O processo de calcinação se dá por diversos métodos, sendo o mais tradicional envolvendo duas etapas: na primeira, a rocha é aquecida até 120°C por 3 horas num forno de calcinação; após, na segunda etapa, o material é transferido para outro forno, onde a calcinação é completada a 160°C . No total, 75% da água de cristalização é retirada da estrutura para se obter o gesso comercial ou hemidrado ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), o qual é utilizado na confecção dos moldes para colagem, também conhecido como gesso de Paris ou *plaster of Paris*. A reação de obtenção é a seguinte:



O gesso desidratado resultante é uma mistura dos hemi-hidratados (alfa) e (beta). Basicamente, o processo de desidratação a alta pressão (em autoclave), favorece a cristalização do gesso alfa, mais indicado para a indústria cerâmica. O gesso (alfa) se desidrata lentamente, formando grandes cristais, que proporcionam moldes, por um lado, com resistência elevada e, por outro, com menor índice de absorção de água. O gesso (beta) se desidrata com formações esponjosas de cristais mal definidos, dando moldes com menor resistência e maior capacidade de absorção de água. O gesso (beta), cujo processo de calcinação é de menor custo, é utilizado na construção civil, e o gesso (alfa) predomina para fins mais nobres, como moldes cerâmicos e gesso hospitalar e odontológico. Portanto, o gesso comum, disponível nas lojas de materiais de construção, não serve para a colagem industrial.

Um gesso ideal para uso cerâmico é produzido nas três primeiras semanas após calcinação. Porém, não é recomendável usar gesso recém-preparado devido a sua elevada reatividade, a qual pode levar à formação de bolhas na peça colada. Tão pouco é recomendável utilizar gesso calcinado há mais de 6 meses, tendo em vista sua elevada higroscopicidade. Por esse mesmo motivo, o local de armazenagem deve ser coberto e seco.

O endurecimento do gesso está ligado à elevada solubilidade do hemidrado (10,5 g/l). O tempo de endurecimento do gesso é de 8 a 15 minutos, embora alguns tipos tardem um pouco mais, sem, contudo, ultrapassar os 25-26 minutos.

O consumo de gesso por tonelada de porcelana produzida é da ordem de 190 a 200 kg/t. Um molde de gesso confeccionado de acordo com os requisitos tecnológicos (matéria-prima, água e procedimentos padronizados) pode suportar de 80 a 120 ciclos de colagem. Um gesso de boa qualidade deve apresentar um resíduo de 0,5% em peneira ABNT malha 80 e de 2,5% em peneira malha 250.

Embora hoje em dia seja possível confeccionar moldes com diversos tipos de resinas, o gesso tem se mantido como a matéria-prima principal na fabricação de madres e moldes na indústria de louça sanitária e de mesa. Dentre as vantagens e propriedades do gesso, destacam-se:

- Baixo custo;
- Fácil manuseio;
- Capacidade de reprodução de peças com detalhes, de modo fiel, por várias vezes;

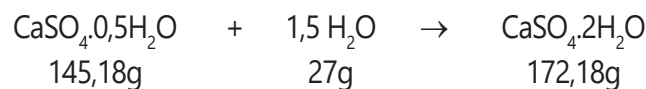
- Elevada capacidade de absorção de água, permitindo a formação de parede pelo uso de uma barbotina com densidade e viscosidade adequadas;
- Boa estabilidade dimensional;
- Baixo entupimento dos poros.

A vida útil de um molde está condicionada principalmente pela:

- Qualidade do gesso;
- Embalagem e armazenamento do gesso;
- Data de fabricação do gesso;
- Relação água-gesso na fabricação de molde;
- Qualidade da água (pH, temperatura, turbidez);
- Tempo e velocidade de agitação da massa;
- Secagem do molde.

4.3.4.1 Características da massa de gesso

A pasta de gesso é formado pela reação do sulfato de cálcio hemi-hidratado (gesso – matéria-prima comercial, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e a água:



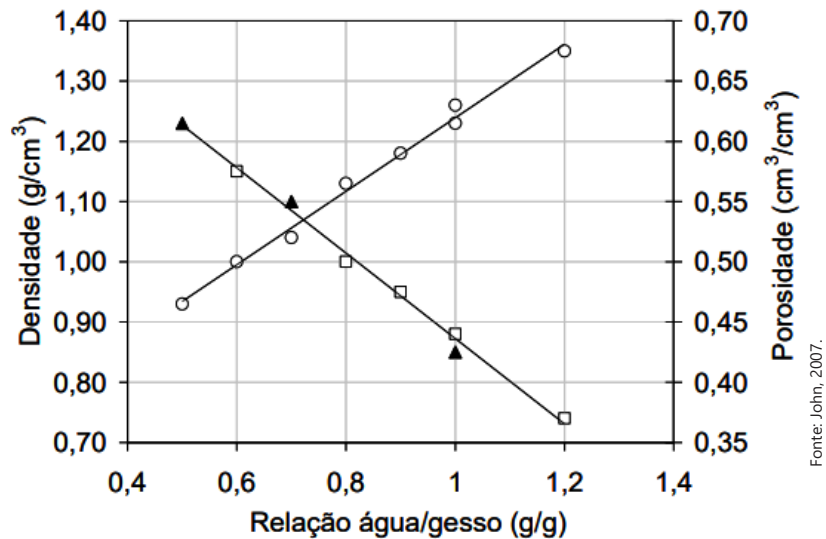
São necessários 18,6% de água ($27 \times 100\% / 145,18$) para a reação estequiométrica ser completa, ou seja, para formação do sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A densidade do sulfato hemidrato é de $2,63 \text{ g/cm}^3$ e do sulfato di-hidratado é de $2,32 \text{ g/cm}^3$. No entanto, é preciso uma quantidade maior de água para propiciar a fluidez necessária à moldagem (pasta de gesso) e alcançar a porosidade requerida no molde. A Tabela 4.1 apresenta as quantidades de água utilizada para confecção de diferentes tipos de moldes industriais. Outros fatores, como a quantidade de eletrólitos e a temperatura da água, a intensidade e o tempo de mistura água-gesso, devem ser controlados para a padronização das propriedades do molde, já que influenciam a estrutura da porosidade e o tempo de cura (Reed, 1995). Em moldes de elevada resistência, o ar deve ser soprado através do molde, logo após o início do processo de cura, a fim de manter uma estrutura de poros abertos ou de canais. A mistura do pó de gesso na água e a moldagem são facilitadas com o aquecimento da água a $\sim 40^\circ\text{C}$.

TABELA 4.1 Tabela 4.1: Razão água e gesso para confecção de moldes industriais. A quantidade de gesso é fixa (estequiométrica, 145,18 g).

Tipo de molde	Relação água/gesso	Quantidade de água (g)	Pasta de gesso produzida (g)
Colagem	80/100	116,1	261,3
Roller	65/100	94,4	239,5
Prensagem Isostática	40/100	58,1	203,2
Relação estequiométrica	18,6/100	27	172,18

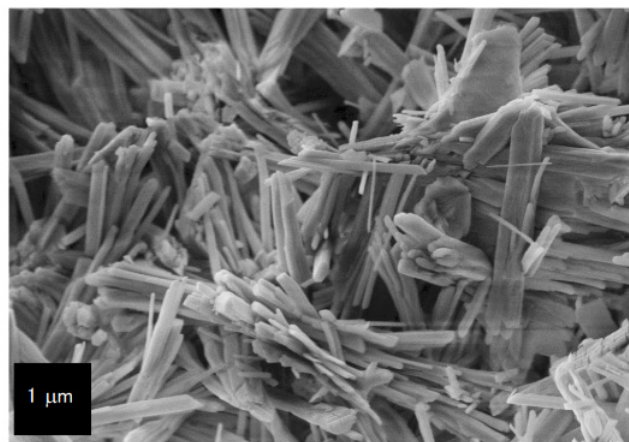
Fonte: Baseada em Reed, 1995.

Conforme a qualidade da matéria-prima, o modo de preparação e a quantidade de água utilizada, a densidade da pasta de gesso pode variar bastante, contudo, um valor médio é da ordem de $\sim 1,4 \text{ g/cm}^3$. A Figura 4.24 apresenta uma faixa de densidades de 1,23 a 1,03 g/cm^3 para a pasta de gesso seca em função da relação água/gesso de 0,5 a 0,8. Ressalva-se que para valores mais confiáveis, em cada caso, a densidade deve ser calculada em laboratório para uma dosagem mais precisa na produção dos moldes.



Fonte: John, 2007.

FIGURA 4.24 Densidade (decrecente) e porosidade (crescente) de uma pasta seca de gesso em função do teor de água de confecção.



Fonte: John, 2007

FIGURA 4.25 Fotomicrografia da pasta de gesso com relação água/gesso igual a 0,7.

A resistência do molde é explicada pela cristalização do gesso que forma uma rede interconectada de cristais em forma de agulha e placas (Figura 4.25). Na prática, maiores quantidades de água aumentam a absorção do molde devido à maior porosidade e a poros levemente maiores; em contrapartida, poros maiores diminuem a resistência do molde (Figura 4.26).

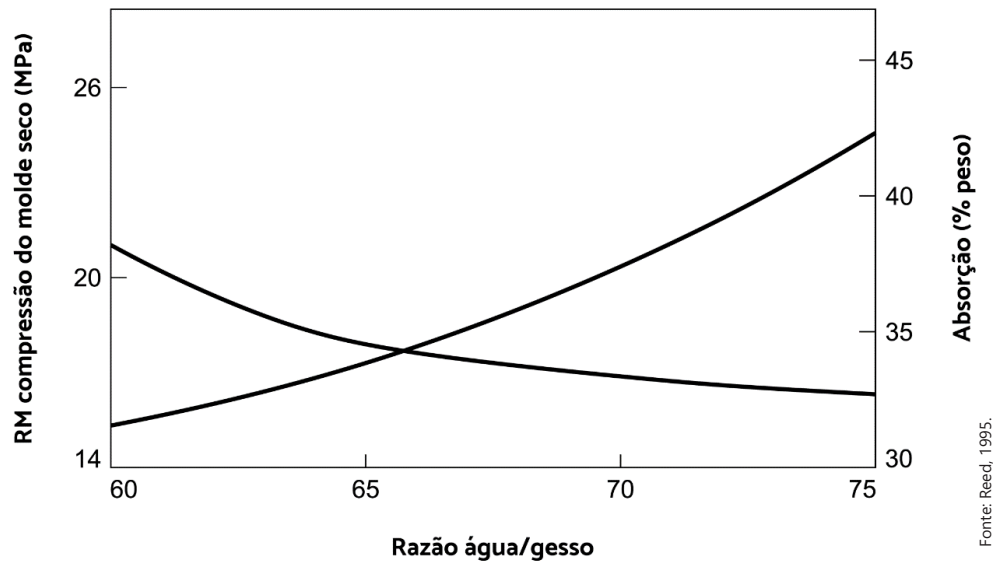


FIGURA 4.26 Resistência à compressão do molde seco e capacidade de absorção de água em função da razão água/gesso.

Essas proporções de água/gesso são apenas indicativas (Figura 4.26), tendo em vista que existem no mercado vários tipos de gesso com características específicas para cada aplicação. É certo que, quanto mais gesso for adicionado à água, mais rápida será a reação de transformação do gesso, aumentando a resistência mecânica do molde, mas, por outro lado, o grau de porosidade, o tamanho de poros e o índice de absorção do molde irão diminuir. Assim, a observação criteriosa do tempo de colagem e das propriedades do gesso é a ferramenta do ceramista nos ajustes necessários, razão pela qual se deve realizar testes laboratoriais.

4.4 CONFORMAÇÃO NO ESTADO GRANULADO

No estado granulado, é utilizada a técnica de obtenção de peças cerâmicas por efeito de elevadas “pressões” sobre o pó atomizado, também referido como grânulos ou pó granulado, o qual deve ser colocado de maneira rápida e eficiente (preenchimento uniforme) no estampo de prensagem que dá forma à peça.

4.4.1 A atomização e a qualidade do pó atomizado

Para a moldagem da peça cerâmica os grânulos devem estar com certo grau de umidade, o que varia de 1,5% a 8% dependendo da composição da massa cerâmica (teor de matérias-primas plásticas e não plásticas). Massas produzidas com baixos teores de matérias-primas plásticas e com utilização de plastificantes propiciam a obtenção de grânulos com umidades mais baixas.

É bom lembrarmos que as partículas são as menores frações de um sólido (por exemplo, partículas de feldspato) e que os grânulos são formados pela aglomeração das partículas produzidas como resultado das forças de capilaridade resultantes da presença da água (Figura 4.27A). Durante a prensagem, os grânulos se comportam como ilustrado na Figura 4.27B (Reed, 1995), podendo-se dividir as etapas de prensagem do seguinte modo:

Etapa I – escoamento e rearranjo dos grânulos. Ligeira densificação devido ao escorregamento e à redistribuição dos grânulos. Grânulos movem-se para maximizar o empacotamento. A densidade torna-se levemente maior que a densidade de preenchimento.

Etapa II – Predomínio da deformação dos grânulos. Grânulos se deformam (a pressão é superior à pressão de escoamento do grânulo) reduzindo o volume e o tamanho dos interstícios relativamente grandes. Os interstícios entre os grânulos ainda persistem, mas uma significativa deformação e certo grau de fragmentação dos grânulos, gerando partículas menores, conduzem ao enchimento desses espaços vazios, ocorrendo a maior parte da densificação. Se os grânulos forem muito frágeis, a densificação é muito influenciada pela ocupação dos interstícios pelos fragmentos e o estágio III pode ser de difícil percepção.

Portanto, nesta etapa, ocorrem dois fenômenos muito importantes em relação a uma prensagem eficiente:

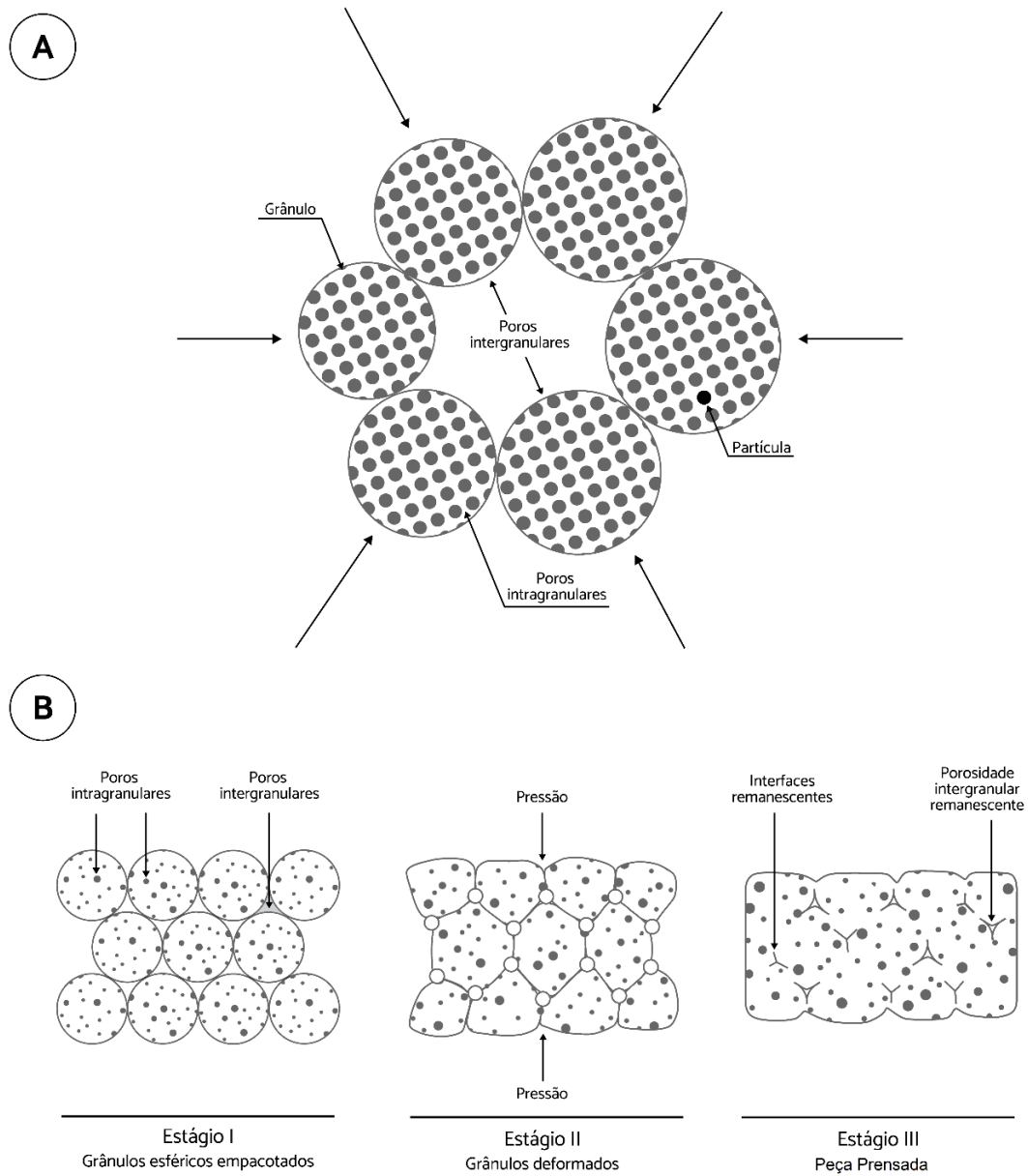
- O ar é colocado para fora através da folga entre o cabeçote de prensagem e as paredes da matriz. Grânulos grandes facilitam a saída do ar e a compactação.
- Uma rede de contatos de partícula-partícula é armada por todo o compactado. Essa rede distribui a carga de prensagem tornando-a mais uniforme.

Etapa III – Predomínio da densificação dos grânulos. Começa quando a maioria dos poros grandes entre os grânulos deformados desaparece. As pressões mais altas aplicadas causam o escorregamento e o rearranjo de partículas ou dos fragmentos fraturados dentro dos grânulos, acarretando uma configuração de empacotamento levemente mais densa. Idealmente, desaparecem todos os poros e interfaces entre os grânulos. As pressões de compactação alcançam seu pico neste estágio – geralmente inferiores a 40 MPa.

Ademais da umidade, os grânulos devem apresentar uma controlada distribuição granulométrica não só para favorecer o escoamento para um perfeito preenchimento do estampo, mas, sobretudo, para proporcionar uma excelente compactação. A porosidade intergranular é necessária para a saída do ar do molde durante a prensagem. Um diâmetro de grânulo acima de 40 μm é requerido para uma elevada fluidez, o que, em última análise, aumenta a produtividade da prensa (Reed, 1985). A Sacmi sugere a seguinte distribuição de tamanhos do material granulado para máquinas modernas de prensagem isostática: 2,5% < 125 μm ; 15% retido em 125 μm ; 60% em 250 μm ; 16% em 400 μm ; 6% em 500 μm ; 0,5% > 630 μm .

Para a produção do granulado ou atomizado, parte-se de uma formulação de massa cerâmica, moagem e mistura das matérias-primas e obtenção da barbotina. Essa barbotina normalmente é armazenada em tanques subterrâneos dotados de agitador para mantê-la em suspensão. Desses tanques a barbotina é bombeada para o interior de um equipamento denominado *spray dryer* ou atomizador (Figura 4.28). O atomizador adequado deve satisfazer as seguintes condições:

- Produzir grânulos com umidade constante;
- Produzir grânulos com uma granulometria definida e constante;
- Ser de fácil manutenção.



Fonte: de Paula et al., 1997.

Fonte: Reed, 1995.

FIGURA 4.27 A: Representação esquemática de seis grânulos, de suas partículas primárias e dos poros intergranulares e intragranulares. As setas externas representam a pressão de compactação. B: Representação dos estágios da compactação. Estágio I: Grânulos esféricos empacotados. Estágio II: Grânulos deformados. Estágio III: Peça prensada.

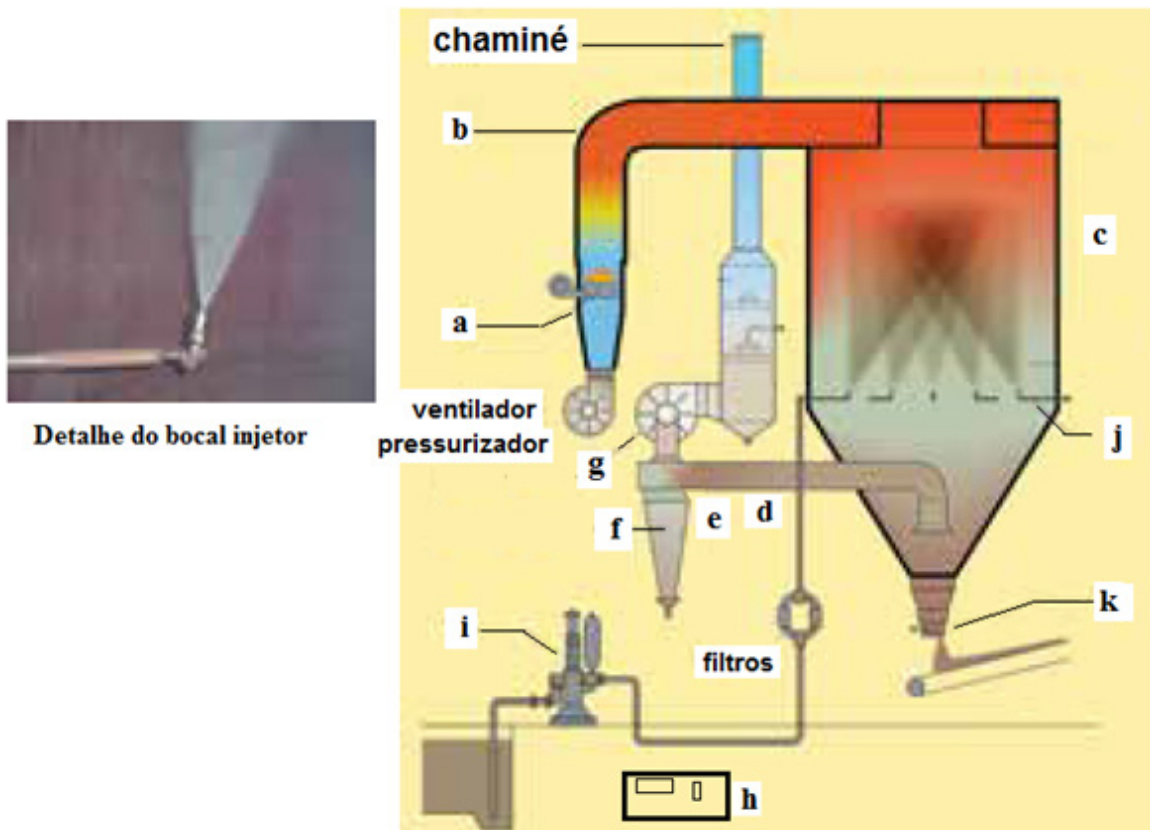


FIGURA 4.28 Atomizador de bicos injetores “tipo lança”. a. Gerador de ar quente; b. Condutor de ar quente; c. Torre de secagem; d. Conduto de saída do ar de exaustão; e. Válvula de controle; f. Ciclone separador do ar de exaustão; g. Ventilador; h. Painel de comando; i. Bomba de barbotina; j. Bicos injetores; k. Saída do pó atomizado.

Dentre as diversas configurações do atomizador, vamos abordar a configuração clássica (Figura 4.28). No entanto, destaca-se que, nos últimos anos, foram desenvolvidas configurações que permitem a cogeração de energia, com a ligação do sistema de geração de ar quente a uma turbina de gás, de modo a aproveitar esse sistema para produção de energia elétrica em períodos que o atomizador está ocioso. É uma ideia que encontrou uso na indústria cerâmica espanhola, sendo esse *know-how* bastante divulgado por seus técnicos (Monfort, 2010).

A bomba “i” (capacidade de 8 a 13 mil l/h), na Figura 4.28, capta a barbotina do tanque e a envia para as lanças “j” dos bicos injetores, sob alta pressão. O número de bicos injetores varia em função da capacidade do atomizador. A barbotina, entrando sob alta pressão, cria uma névoa no interior da torre de secagem. As gotículas de barbotina jogadas para o alto encontram o ar quente em contracorrente que retira a água e precipita (aglomera) o pó na saída “k” do cone da torre de secagem. O ar de exaustão é captado por um duto “d” que o conduz para um ciclone “f” que abate as partículas suspensas no ar antes de sua emissão na atmosfera. Para maior eficiência pode ser utilizado um sistema a úmido de abatimento de partículas (lavador com capacidade de 100 ou 30 mg/Nm³) ou mesmo um filtro de mangas (inferior a 30 mg/Nm³) – o pó coletado é reciclado à misturadora. O pó atomizado que sai em “k” é recolhido por uma esteira ou um elevador de canecas e vai para os silos de massa, onde repousa por 48 horas para homogeneizar sua temperatura e umidade. Nessas condições, o pó atomizado está pronto para a conformação. Dependendo do modelo de atomizador, a produção pode alcançar 10.000 kg/h de atomizado com ~5% de umidade para uma barbotina com 66% de sólidos (Sama, 2020).

Os bicos de pulverização (Figura 4.28) são montados em uma série de lanças, as quais podem ser ajustadas quanto a sua inclinação e posição dentro do atomizador, de acordo com as características da barbotina. Esse sistema permite a fácil remoção para manutenção sem a necessidade de parar a operação.

Outro sistema de injeção utiliza os bicos de pulverização montados em um anel de aço inoxidável (ou coroa), como mostrado na Figura 4.29. De acordo com o fabricante, “um movimento automático permite a rápida extração

da coroa para fins de manutenção, extremamente útil quando há troca semanal ou diária dos lotes de produção”.

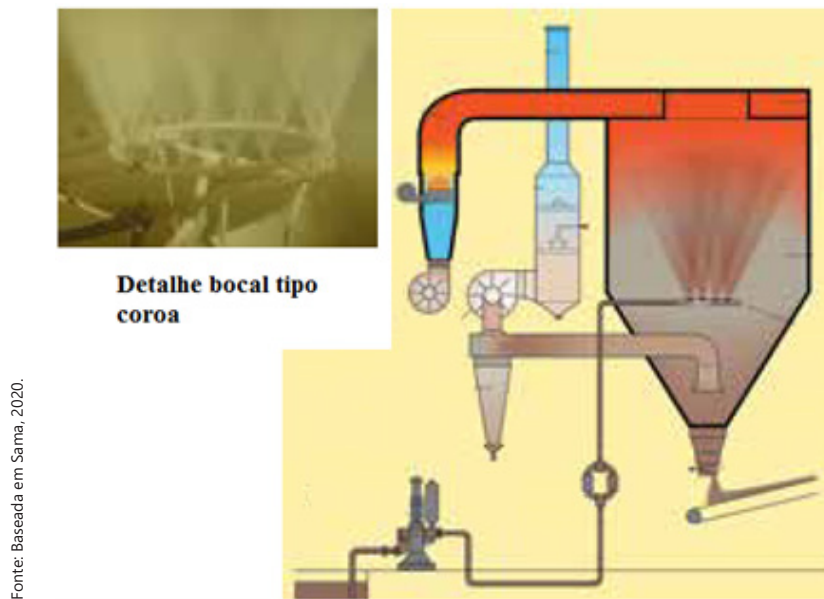
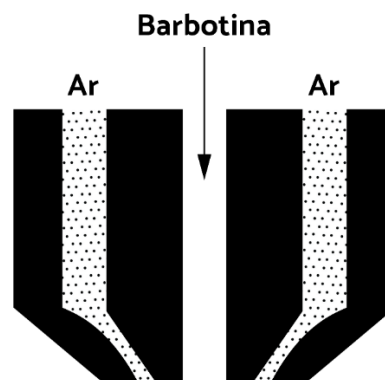


FIGURA 4.29 Atomizador de bicos injetores tipo "coroa".

De forma geral, as características do granulado são influenciadas diretamente pela barbotina e pelos parâmetros do atomizador, conforme descrito abaixo:

- Densidade e viscosidade: a redução da densidade e/ou da viscosidade da barbotina favorece a formação de grânulos menores;
- Temperatura de entrada e de saída do atomizador: o aumento da temperatura favorece a formação de granulado com menor umidade e maior resistência à deformação (maior tensão de escoamento). Observa-se que grânulos menores necessitam de menor quantidade de calor para secarem;
- Temperatura da barbotina: o aumento da temperatura reduz a viscosidade e, conseqüentemente, favorece a formação de grânulos menores;
- Diâmetro do bico de pulverização: a redução do diâmetro favorece a formação de grânulos menores.

O bocal de dois fluidos (Figura 4.30) é um importante avanço tecnológico que merece destaque. Ele utiliza a injeção simultânea de ar e barbotina no bico injetor. Essa técnica diminui consideravelmente a aglomeração de material na saída do bico e, por conseguinte, a frequência de entupimento. São produzidos com eficiência grânulos em uma distribuição de tamanhos de 40 a 400 μm .



Fonte: Baseada em Reed, 1985.

FIGURA 4.30 Bocal de dois fluidos.

Os grânulos muito grandes produzidos no atomizador – por exemplo, maiores que 800 μm – são removidos por peneiramento, voltando aos moinhos. Já os grânulos (e partículas, se presentes) muito pequenos são elutriados do sistema e captados em um ciclone/filtro de mangas. Eles podem ser redirecionados ao atomizador ou utilizados diretamente na prensagem, desde que não comprometam a eficiência de prensagem (Reed, 1995).

Assim sendo, o atomizador garante a otimização da distribuição de tamanho de partículas (grânulos), o que aumenta a fluidez e melhora o empacotamento particular no molde de prensagem:

- Uma maior fluidez da massa aumenta a produção, já que o preenchimento mais rápido da prensa aumenta o número de prensagens (alta taxa de prensagem por minuto). Do mesmo modo, tem-se um volume de preenchimento constante e uma densidade de preenchimento uniforme – ambos são fundamentais para a obtenção de peças com mesmas especificações técnicas;
- Um bom empacotamento/preenchimento da prensa é essencial para a máxima qualidade das peças prensadas, pois proporciona um maior número de contatos entre os grânulos, de forma a se obter uma melhor distribuição da carga da prensa, resultando em produtos com densidade uniforme.

Resumidamente, pode-se dizer que as melhores propriedades dos grânulos para o processo de prensagem isostática são:

- Alta esfericidade dos grânulos;
- Baixa rugosidade superficial;
- Granulometria acima de 20 μm (alguns autores citam > 40 μm);
- Máximo de 5% de finos inferiores a 40 μm – o excesso de finos em uma massa leva ao preenchimento do espaço anular entre o cabeçote e as paredes da matriz, o que aumenta a fricção e reduz o escape de ar da massa. Em máquinas modernas, algumas indústrias trabalham com o máximo de ~1,1%, outras com ~0,2% e outras ainda com ~0,02% abaixo de 90 μm .
- Tamanho máximo de 400 a 600 μm ;
- Grânulos macios e facilmente deformáveis.

Essas propriedades são relacionadas às três etapas de prensagem:

1. Preenchimento da cavidade do molde;
2. Compactação e conformação;
3. Ejeção da peça.

Para obter um pó atomizado de qualidade é necessário o controle das características da barbotina que irá alimentar o atomizador. Em geral, uma boa barbotina é caracterizada pela alta densidade, baixíssimo conteúdo de espuma, alto percentual de sólidos, boa dispersão do particulado e baixa viscosidade. Esses parâmetros são obtidos com o auxílio da utilização de diversos aditivos, como defloculantes, antiespumantes, etc. Outro fator é a configuração do ar de secagem, a qual influenciará:

- O tempo de secagem das gotículas;
- O tempo de residência no atomizador;
- A quantidade de líquido residual;
- A quantidade de material depositado nas paredes do atomizador.

Como dito, na prensagem, são importantes a velocidade e o modo de colocação da matéria-prima (grânulos) na cavidade de prensagem – o material deve fluir bem para aumentar a produtividade e alcançar um empacotamento uniforme. Esse último item é fundamental para evitar a variação na densidade a verde e/ou variações dimensionais entre as peças. A taxa de fluxo é determinada experimentalmente pela medida do tempo de escoamento para uma massa ou volume de atomizado por um funil padrão (Figura 4.31). De outro modo, ela pode ser

avaliada pelo ângulo de repouso sobre uma superfície plana, mas o método do funil é mais preciso (Albero, 2000).

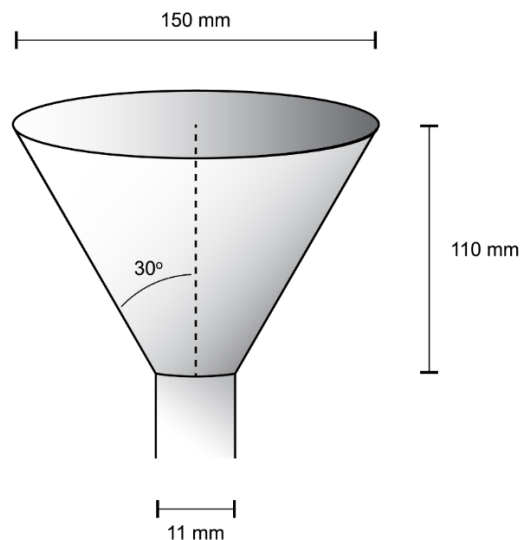


FIGURA 4.31 Funil para medida da fluidez do pó atomizado.

Na preparação da barbotina ou na configuração do ar de secagem do atomizador, algumas situações podem levar à formação de grânulos com características diferentes das desejadas. Os principais defeitos dos grânulos produzidos por *spray dryer* são:

- Grânulos aglomerados por coalescimento (grãos filhotes);
- Bolhas no interior dos grânulos devido ao bico aspersor;
- Grãos tipo "rosquinha" devido à secagem rápida (alta temperatura);
- Grânulos ocós devido à migração de partículas.

Em geral, a influência desses defeitos sobre a qualidade do material prensado é relativa. Para valores habituais de pressão de prensagem, se a tensão de escoamento é adequada, os grânulos se deformam completamente e, por isso, não se observam diferenças nem na compacidade das peças nem na microestrutura resultante, independentemente da peça ser obtida por uma massa de grânulos ocós ou maciços (Albero, 2001). Observa-se que grânulos muito grandes são retidos na peneira.

Outro fator a ser considerado é a umidade relativa de armazenamento dos grânulos. A umidade ambiente pode ter um efeito significativo na velocidade de escoamento e também na plasticidade (deformação sob pressão) dos grânulos. Portanto, deve-se testar esses parâmetros periodicamente.

A atomização é responsável por um elevado consumo de energia térmica na indústria cerâmica, sendo superada apenas pelo consumo dos fornos de queima. Assim, são sugeridas algumas ações de economia de energia:

1. Aumento da temperatura dos gases de secagem da barbotina;
2. Aumento da temperatura da barbotina;
3. Aumento da concentração de sólidos na barbotina;
4. Redução das perdas por parede;
5. Instalação de corrente de recuperação/recirculação de calor.

O aumento da temperatura da barbotina é sempre desejável, principalmente se for possível aproveitar o calor gerado na moagem, por exemplo, por meio do isolamento de dutos e tubulações. O aumento da concentração de sólidos é obtido mediante o uso de defloculantes, mas o aumento do consumo desses deve ser ponderado em relação ao seu custo. A recirculação do ar quente de exaustão do atomizador é geralmente a ação mais lucrativa, uma vez que o custo de instalação dos dutos é amortizado em tempo relativamente curto (de 1 a 2 anos).

Posteriormente, alcança-se grande economia, por exemplo, no pré-aquecimento do ar de combustão, na substituição dos gases da fornalha, na secagem, etc. As ações referidas nos itens 3 e 5 são as mais efetivas, conforme estudos realizados na indústria de revestimentos cerâmicos (Monfort, 2010).

4.4.2 Conformação por prensa isostática

O processo de prensagem de peças cerâmicas é muito conhecido por sua utilização na conformação de artefatos através de prensas hidráulicas e/ou isostáticas utilizando massa atomizada com umidade de 1,5% a 8%. As prensas hidráulicas têm um largo emprego na fabricação de placas cerâmicas para revestimento de pisos e paredes. O desenvolvimento dos estampos isostáticos tem possibilitado a fabricação de placas cerâmicas de maiores dimensões, mas os maiores revestimentos (de parede) são produzidos pela técnica de duplo rolo. Por curiosidade, até o momento, a maior peça tem dimensões de $150 \times 300 \times 0,6$ cm (Granitifiandre, 2021).

Desde os anos 1950, estudos e desenvolvimentos visando à utilização de massa atomizada na conformação de louça de mesa foram realizados na Áustria, Espanha, Itália e Alemanha, entre outros países. A grande dificuldade encontrada na prensagem residia na falta de uniformidade da compactação em razão da geometria das peças – pratos, tigelas, saladeiras, etc. –, gerando diferentes densidades em diferentes pontos da peça e causando sérias distorções durante a queima. A solução encontrada foi o emprego da prensa isostática, inicialmente vertical, dotada de estampo elástico (membrana de borracha ou outro polímero), que permite uma distribuição homogênea da pressão sobre o pó. Os avanços tecnológicos chegaram a tal ponto que a Dorst e a Sama (atualmente ambas empresas do grupo Sacmi) desenvolveram uma série de prensas isostáticas que abrangem quase todo o espectro da conformação de massa atomizada para louça de mesa.

A prensa que originalmente era vertical passou a ser horizontal, permitindo um melhor preenchimento do molde. A Figura 4.32 mostra dois modelos de prensas isostáticas para fabricação de louças. A Figura 4.33 mostra o sistema construtivo do estampo isostático e a Figura 4.34A apresenta o sistema de alimentação do estampo com pó atomizado, todas prensas isostáticas da Sama.

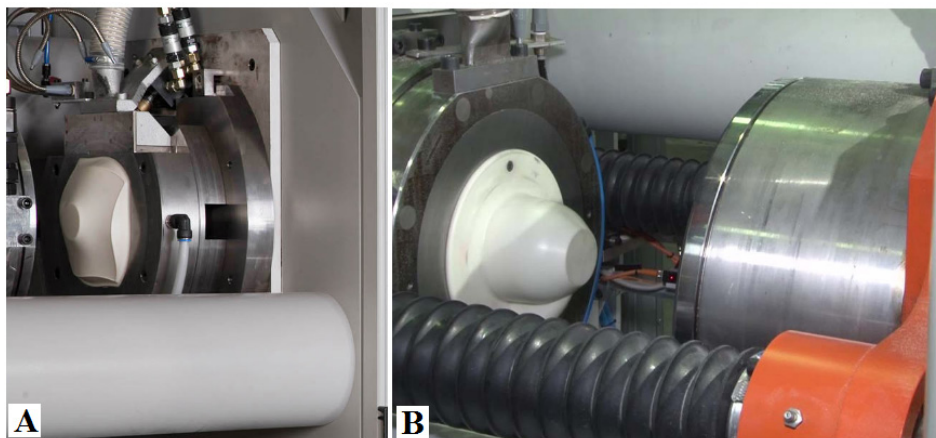
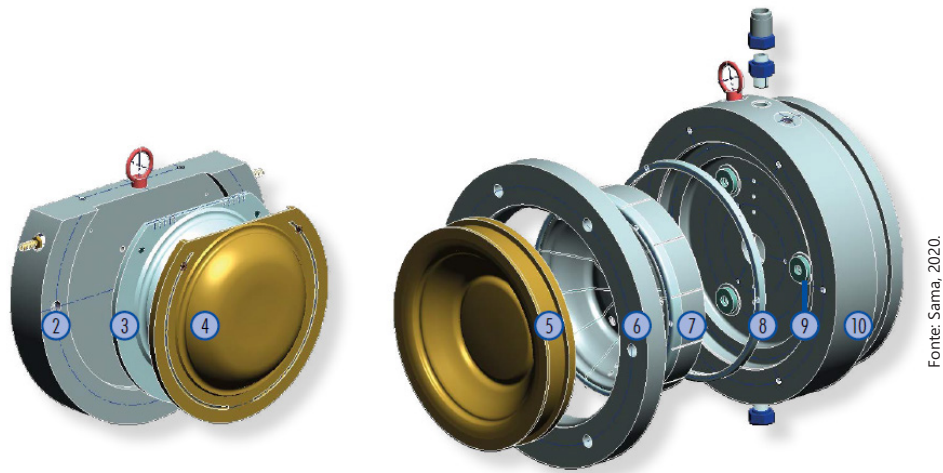
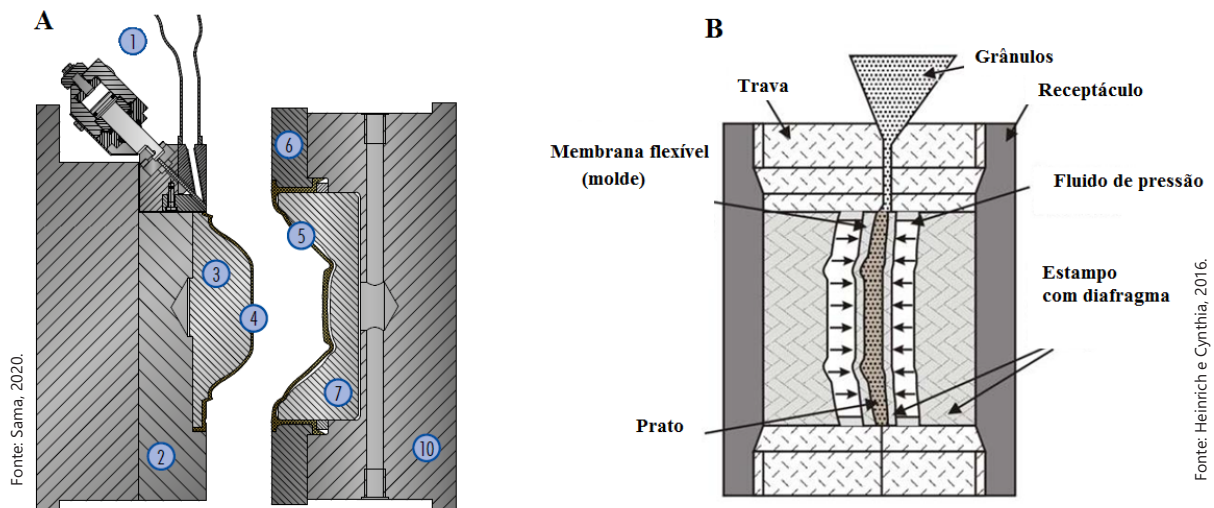


FIGURA 4.32 Prensa isostática. A: Travessa. B: Xícara.



Fonte: Sama, 2020.

FIGURA 4.33 Detalhes do molde isostático (ver legenda abaixo).



Fonte: Sama, 2020.

Fonte: Heinrich e Cynthia, 2016.

FIGURA 4.34 A: Estampo isostático e sistema de carregamento B: Carregamento de prensa isostática,

Legenda das Figuras 4.33 e 4.34A:

- 1 – Sistema de alimentação do estampo e válvula de controle;
- 2 – Suporte do estampo superior;
- 3/4 – Junta do estampo superior e revestimento do estampo superior;
- 5 – Membrana;
- 6 – Anel da membrana;
- 7 – Suporte da membrana;
- 8 – Anel de ajuste para de-aeração;
- 9 – Discos de ajuste;
- 10 – Base do estampo inferior.

Os diversos modelos e finalidades das prensas isostáticas da Sama conformam peças com dimensões a verde que variam de 225 mm, 380 mm e 450 mm de diâmetro. As pressões de conformação variam de 260 a 300 bar.

A capacidade de produção dessas prensas isostáticas é função do modelo de prensa e da peça cerâmica em produção. Assim, por exemplo, a prensa PP 15-38 possui as seguintes características:

- Peças redondas planas: 500 peças/h
- Diâmetro máximo: 410 mm

- Peças redondas fundas: 300 peças/h
- Diâmetro mínimo: 100/380 mm
- Altura da peça: 110 mm

Além de sua elevada produtividade, essas prensas apresentam uma versatilidade que permite obter peças redondas ou não redondas, multiangulares, lisas ou festonadas, planas (pratos, travessas, etc.) ou fundas (saladeiras, tigelas, etc.). Conjugado a essas prensas, tem-se um sistema automático de movimentação e acabamentos das peças conformadas.

As vantagens da conformação no estado granulado através de prensagem isostática podem ser assim resumidas:

- Eliminação dos moldes de gesso, com todas as suas implicações;
- Elevada produção e versatilidade na geometria das peças conformadas;
- Uniformidade das peças conformadas;
- Mínima retração de secagem;
- Eliminação de filtro-prensa e extrusora;
- Baixo consumo de energia;
- Não produção de rebarbas;
- Ciclo de secagem reduzido;
- Possibilidade de automação do processo;
- Otimização do espaço fabril.

Se o emprego da conformação por injeção foi um importante salto tecnológico na indústria cerâmica da louça de mesa, com certeza a conformação através da prensa isostática, do pó atomizado, é uma realidade incontornável. Seguramente, as indústrias mais antigas devem pensar em adotar esse sistema de produção, já que as novas plantas certamente a tem como primeira escolha.

O maior problema ainda é o consumo de energia do atomizador, o qual é parcialmente compensado pela economia obtida na secagem das peças, podendo-se ter um ganho também em sistemas de cogeração, como citado anteriormente. A preparação da massa por um granulador substituindo o atomizador foi possível em alguns setores da indústria de revestimento, mas, em outros setores, não se mostrou viável, por não se adaptar ao tipo de prensa e não apresentar a qualidade (e mesmo produtividade) esperada dos produtos. A rota de fabricação de louças por granulação a seco não é ainda oferecida pelas grandes indústrias do setor.

4.5 APÊNDICE

4.5.1 Fabricação dos moldes de gesso

No processo de fabricação da louça de mesa, parte-se de um protótipo elaborado manualmente ou nas modernas impressoras 3D, que servirá de modelo para a produção seriada. Por vezes, sobretudo no processo artesanal, esse modelo é uma peça que simplesmente é copiada e reproduzida.

Na elaboração do protótipo, são considerados todos os elementos estéticos (forma, dimensões proporcionais, acabamento, ergonomia, etc.), bem como os aspectos técnicos envolvendo a colagem, o desmolde e o manuseio da peça. Os materiais empregados na construção do protótipo são os mais diversos: argila, gesso, madeira, resinas, metal ou objetos e formas preexistentes. Na indústria, uma vez definido o modelo ou protótipo, ele é reproduzido em metal ou resina, constituindo a denominada matriz ou madre que servirá para a reprodução e manutenção dos moldes de gesso daquela peça. Na elaboração do protótipo, é fundamental saber qual é o índice ou percentual de retração de queima da massa cerâmica utilizada na conformação da peça. Para tanto, toma-se uma

placa de massa cerâmica de $12 \times 6 \times 0,8$ cm (Figura 4.35) e sobre ela faz-se um traço de 10 cm. Essa placa é levada ao forno e queimada na temperatura e curva de queima de produção normal.

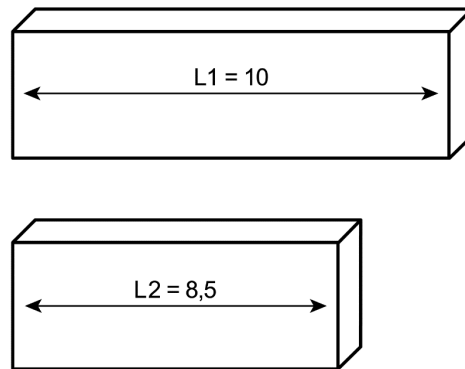


FIGURA 4.35 Determinação da retração de queima da massa cerâmica.

A diferença dos traços a verde e queimado ($L1-L2$), Figura 4.35, multiplicado por 100 e dividido por $L1$, fornece o índice de retração de queima da massa cerâmica. Ou seja:

$$R (\%) = (L1-L2).100/L1 \text{ ou } R (\%) = (10,0-8,5). 100/10,0 = 15\%.$$

Então, a massa cerâmica em questão possui uma retração de queima de 15%, valor que deverá ser considerado na elaboração do protótipo. A geometria ou forma (simples ou complexa) do protótipo e o processo de colagem (molde aberto ou fechado) irão definir o número de partes ou taceiros que o molde vai ter. É oportuno sempre considerar como o molde será desmontado para retirar de seu interior o protótipo.

As áreas de encontro das partes do molde apresentarão emendas e rebarbas. Por essa razão, a posição das emendas deve ser estudada de modo a permitir a fácil remoção das rebarbas e o acabamento da peça conformada.

A espessura das paredes do molde de gesso varia de 4 a 8 cm, de acordo com as dimensões da peça a ser colada.

O conjunto das partes/taceiros que constituem o molde deve ser rigidamente unido por meio de presilhas, fitas adesivas ou tiras de borrachas, de modo a permitir o manuseio seguro do molde.

Uma vez obtido o protótipo, parte-se para a construção do molde de gesso que envolve os seguintes materiais:

- Uma caixa articulada, para receber o protótipo e a massa de gesso;
- Desmoldante e pincel;
- Massa de gesso.

Caixa articulada

A caixa articulada é geralmente confeccionada em madeira e constituída de 4 peças nas seguintes dimensões: $80 \times 30 \times 4$ cm, Figura 4.36.

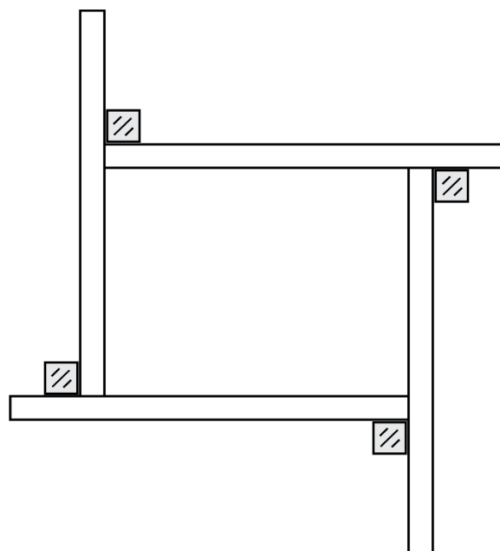


FIGURA 4.36 Caixa articulada. Vista superior.

Na Figura 4.36, nota-se, em cima das extremidades, o taco de madeira de $4 \times 4 \times 30$ cm que servirá para a fixação das peças com o auxílio de "sargentos" ou grampos. Esse sistema, universalmente adotado, permite uma grande flexibilidade na fabricação dos moldes de gesso.

Desmoldantes

Desmoldantes são substâncias líquidas que, ao serem aplicadas sobre as superfícies do protótipo, dos taceiros e das superfícies internas da caixa articulada, formam uma película oleosa, que impede que as peças grudem umas nas outras, facilitando assim o desmoldo. O desmoldante mais comumente utilizado é uma emulsão de sabão de glicerina mole, produzido com duas partes de sabão para uma de água (relação 2 para 1), que deve fervido por 5 minutos. Uma alternativa, é o uso de óleo de linhaça, vaselina líquida ou verniz celulósico. A aplicação do desmoldante é feita com o auxílio de um pincel de cerdas finas, removendo-se o excesso com o auxílio de uma esponja seca. De todo modo, o desmoldante mais adequado deve ser testado dentre as opções citadas.

Na indústria, além do desmoldante, os taceiros recebem pequenas peças plásticas (macho e fêmea) denominadas "malhetes", por ocasião da colagem (ou fundição) do molde. Já no processo artesanal, nos primeiros taceiros fundidos faz-se uma moessa ou pequenas cavidades, adequadamente distribuídas. Os taceiros que fecharão o molde, na fundição seguinte, apresentarão os encaixes em alto relevo (Figura 4.37).

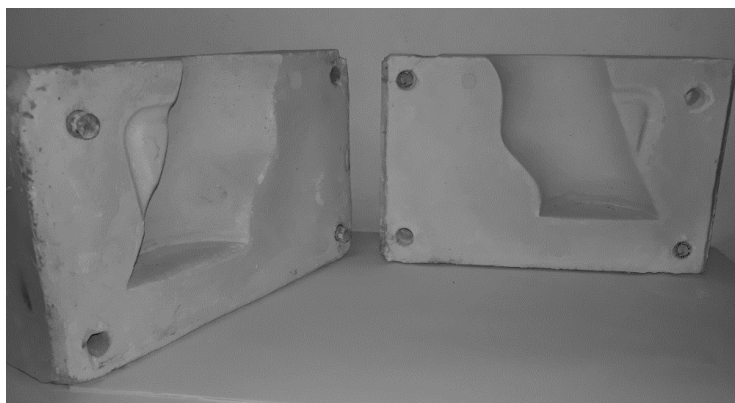


FIGURA 4.37 Molde em 2 taceiros com os encaixes ou chaves em peça artesanal.

Por vezes, pequenas cunhas de madeira são introduzidas entre os taceiros para facilitar a sua posterior sepa-

ração.

Destaca-se que diversos filmes são encontrados na *web* que ensinam a preparação de moldes de gesso, inclusive modelos de formatos complexos (ver recomendações na bibliografia do Capítulo 1).

4.5.2 Relação gesso-água na confecção de moldes

De acordo com Avgustinik (1983), a experiência acumulada ao longo do tempo estabeleceu a seguinte relação gesso:água para a produção da massa de gesso de diferentes aplicações (g/g):

- 56:44 – confecção de moldes a serem usados na colagem de molde aberto;
- 60:40 – confecção de moldes destinados a máquinas automáticas, nas quais é exigida maior resistência;
- 50:50 – confecção de moldes abertos destinados a colagem de peças com paredes grossas e para a colagem de peças refratárias;
- 67:33 – confecção de madres e modelos.

Sabe-se que a densidade é igual à massa dividida pelo volume ($d = m/V$). Assim, a massa de gesso (MG) será:

$$\begin{aligned} \text{Massa de Gesso} &= \text{densidade do gesso em pó} \times \text{volume do molde} \\ \text{MG} &= d \text{ (g/cm}^3\text{)} \times \text{VM (cm}^3\text{)} \quad [\text{g}] \end{aligned}$$

Há duas situações básicas: moldes cúbicos e moldes cilíndricos.

Moldes cúbicos: inicialmente, calcula-se, o volume do molde (VM) em centímetros cúbicos:

$$\begin{aligned} \text{VM} &= \text{comprimento} \times \text{largura} \times \text{altura} \\ \text{VM} &= a^3 \quad [\text{cm}^3] \end{aligned}$$

Onde, a: aresta do cubo [cm]

Moldes cilíndricos: do mesmo modo, calcula-se inicialmente o volume do molde (VM):

$$\begin{aligned} \text{VM cilíndrico} &= \text{área da base} \times \text{altura} \\ \text{Área da base} &= \pi \cdot r^2 \\ \text{VM} &= \pi \cdot r^2 \cdot h \quad [\text{cm}^3] \\ \text{Onde, r: raio do círculo da base e h: altura do cilindro, ambos em [cm]} \end{aligned}$$

Qual o volume de água a ser adicionado ao gesso para se obter a massa, nas duas situações de molde referidas?

Anteriormente, vimos que a relação gesso-água (MG:MA) para moldes abertos é de: 56/44 em g/g. Uma vez determinados o volume do molde (VM) e a massa de gesso (MG), estabelece-se a relação proporcional $56/44 = \text{MG}/\text{VA}$, considerando-se que $\text{MA} = \text{VA}$, uma vez que a densidade da água pode ser aproximada para 1 g/cm^3 (1 g/ml):

$$\text{VA} = (44 \cdot \text{MG})/56$$

Onde,

VA: volume de água, [cm³]; 1 litro = 10³cm³

MG: massa de gesso, [g]

Exemplos: Desejamos construir um molde de gesso para a produção seriada de um pote cúbico, com aresta = 30 cm. Montamos a caixa articulada e iniciamos os cálculos:

A densidade do gesso em pó pode variar de um fabricante a outro. Consideremos 1,10 g/cm³ para efeitos práticos.

$$VM = (30 \text{ cm})^3$$

$$VM = 27.000 \text{ cm}^3$$

$$MG = 1,10 \text{ g/cm}^3 \times 27.000 \text{ cm}^3$$

$$MG = 29.700\text{g ou } 29,7 \text{ kg de gesso}$$

$$VA = (44 \times 29.700 \text{ g})/56$$

$$VA = 23.335,7 \text{ cm}^3 \text{ ou } 23,3 \text{ litros}$$

Caso o molde fosse cilíndrico (r = 16 cm; h = 32 cm), os cálculos são:

$$VM = 3,14 \times (16)^2 \times 32$$

$$VM = 25.722,88 \text{ cm}^3 = 25.723 \text{ cm}^3$$

$$MG = 1,10 \text{ g/cm}^3 \times 25.723 \text{ cm}^3$$

$$MG = 28.295,3 \text{ g} = 28,3 \text{ kg}$$

$$VA = (44 \times 28.295,3)/56$$

$$VA = 22.232 \text{ cm}^3 = 22,2 \text{ litros}$$

Esses dados calculados são os balizadores das ações na confecção dos moldes, tendo em vista uma série de variáveis que condicionam o resultado final, como a qualidade do gesso, a data de fabricação, a quantidade e a qualidade da água, o tempo de repouso e agitação da massa, etc. Contudo, é fundamental a experiência do ceramista, seja ele artesanal ou encarregado da matrizaria da fábrica, para realizar os ajustes na formulação da massa de gesso com pleno êxito.

A título de informação, A. Martin, em seu livro "The essential guide to mold making & slip casting" (2007), demonstra que a quantidade de água de hidratação do gesso obedece a seguinte relação:

$$1 \text{ kg de gesso} + 660 \text{ cm}^3 \text{ (660 g ou 0,66 litro) de água} = 1,3 \text{ litros de massa de gesso (1300 cm}^3\text{)}.$$

Para nosso exemplo, com um volume do molde cúbico de 27.000 cm³:

Massa de gesso (volume de pasta): 27.000 cm³

Gesso em pó: 20,8 kg

Água: 13.707,7 cm³ ou 13,7 litros

A densidade da pasta: $1000 + 660/1300 = \sim 1,28 \text{ g/cm}^3$

Outros ceramistas, no entanto, apontam para a relação de 1,2 kg de gesso para 1 litro de água (1 kg gesso para 0,83 kg ou 0,83 litro de água).

Gesso: 20,8 kg

Água: 17,2 litros

Considerando um gesso puro (100% gipsita), de acordo com a relação água/gesso 80/100 para colagem (Tabela 4.1):

Gesso: 20,8 kg

Água: 16,63 litros

Pasta de gesso produzida: 37,4 kg

A densidade da pasta deve ser = $1,38 \text{ g/cm}^3$, considerando que todo volume do molde seja preenchido.

4.5.3 Confecção de um molde aberto de dois taceos (duas partes)

As fases de execução do molde obedecem ao seguinte roteiro:

1. De posse do modelo ou protótipo e com o auxílio de um lápis, marca-se cuidadosamente a linha média vertical;
2. Monta-se a caixa articulada, sujeitando firmemente as suas partes com o auxílio de grampos ou sargentos;
3. No fundo da caixa, coloca-se uma camada de argila plástica com espessura superior a metade do modelo ou protótipo e sobre essa camada assenta-se um papelão com o perfil do modelo ou protótipo;
4. Tampona-se a boca do modelo ou protótipo com o auxílio de argila plástica deixando cerca de 2 ou 3 cm excedentes;
5. Assenta-se o modelo ou protótipo cuidadosamente sobre a camada de argila da caixa, enterrando-o até a linha média anteriormente marcada;
6. Com o auxílio de um pincel passa-se o desmoldante sobre a superfície exposta do molde e das partes internas da caixa articulada;
7. Num recipiente adequado coloca-se o volume determinado de água aquecida a $35\text{-}40^\circ\text{C}$. Em seguida, verte-se o gesso previamente pesado, de modo contínuo e sem agitação e aguarda-se 0,5 a 1 minuto. Decorrido este tempo, agita-se suavemente a mistura por 10 a 15 minutos;
8. A seguir, verte-se a massa de gesso preparada para o interior da caixa articulada, evitando a formação de bolhas e cobrindo o molde ou protótipo com uma camada de 4 a 8 cm de espessura, e aguarda-se cerca de 15 a 20 minutos para seu endurecimento;
9. Tendo o gesso endurecido, abre-se a caixa articulada e remove-se o bloco de gesso com o modelo. Em cada canto do bloco colocam-se os malhetes ou faz-se pequenas mossas (fêmeas) nas quais irão se ajustar as guias (machos) do outro taceo;
10. Fecha-se novamente a caixa articulada e agora coloca-se no fundo o bloco de gesso fundido com a outra metade do modelo ou protótipo exposto, para a fundição do outro taceo;
11. Com o auxílio do pincel cobre-se de desmoldante a superfície do molde e das paredes internas da caixa articulada;
12. Prepara-se novamente a massa de gesso, como descrito em 7, e verte-se para o interior da caixa conforme visto em 8. Seguem-se os procedimentos conforme adotados para o 1 taceo.

Os moldes obtidos devem ser limpos, as rebarbas removidas, e secos. A secagem pode se dar ao ar livre ou em estufas, porém, a temperatura não deve ultrapassar os 50°C , sob pena de calcinação (degradação do gesso).

O desgaste dos moldes de gesso é indicado pela rugosidade da superfície de trabalho devido à dissolução gradual do gesso. Esse aspecto se reflete na superfície da peça cerâmica moldada que fica rugosa e "corroída".

Quando o molde perde a capacidade de absorção em partes (locais) diferentes, a velocidade de formação de parede não é mais regular e uniforme, e a peça colada apresenta partes mais grossas do que outras.

Na construção do modelo ou protótipo, um elemento geométrico importante é o "frete" – moldura saliente situada na base da peça. Suas principais funções são: servir de área de contato com a superfície de apoio; controlar a deformação de secagem e queima, conferindo maior resistência mecânica à peça conformada; permitir a remo-

ção de esmalte da base da peça, evitando que se cole na mobília de suporte quando do enformamento.

Especial atenção deve-se dar à altura do frete em relação ao fundo da peça, à sua largura e à curvatura interior (Figura 4.38).

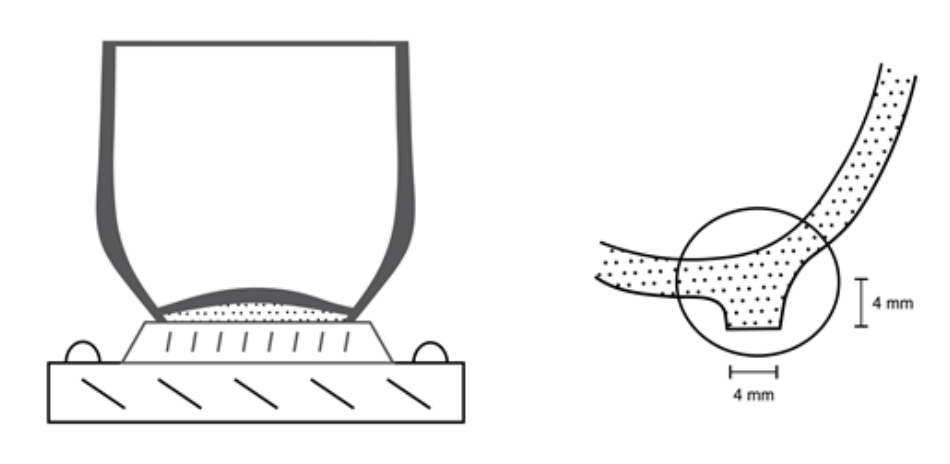


FIGURA 4.38 Detalhe do frete.

Na indústria, devido à necessidade da produção ou reposição de moldes, uma vez definido o modelo, é produzida, em alumínio ou resina especial, um molde denominado "madre" ou "matriz", destinado à produção de moldes (para a colagem das peças). Nesse caso, o setor de matrizaria prepara a massa de gesso a vácuo e em agitador rotativo, permitindo uma grande produção de moldes.

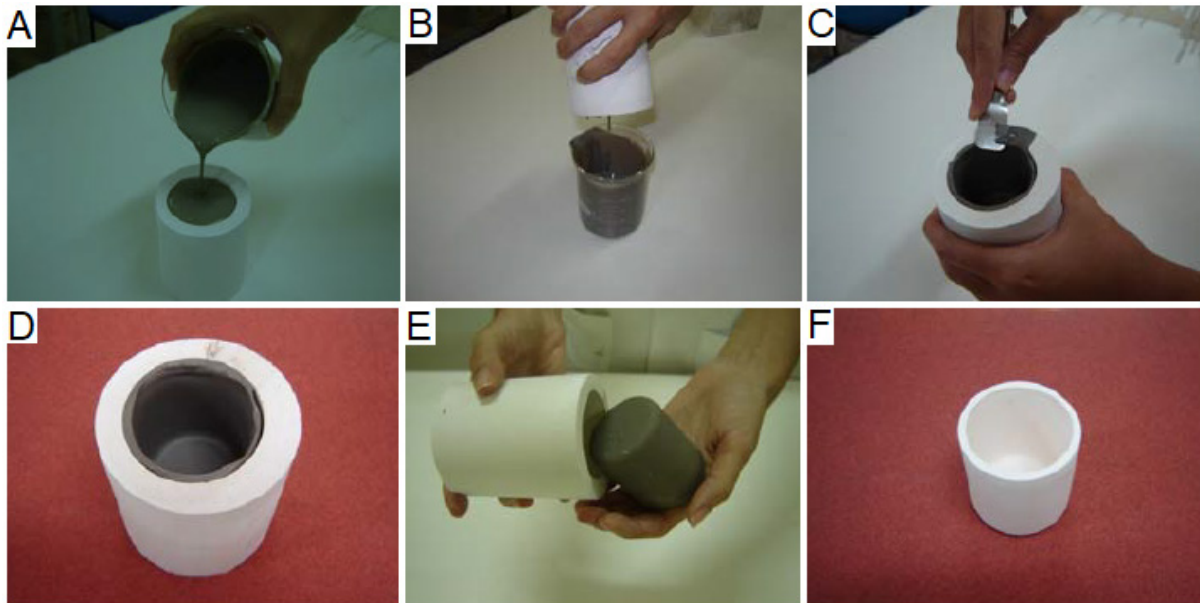
4.5.4 Confeção de um molde em laboratório

Para verificar a qualidade de um gesso e de uma barbotina, um cadinho é produzido em laboratório. A confecção do gesso deve seguir os procedimentos descritos anteriormente, e a barbotina deve ser a mesma da fábrica. São mostradas as etapas da preparação do molde (Figura 4.39) e da colagem (Figura 4.40). Para facilitar a desmoldagem, Medeiros *et al.* (2010) recomendam o uso de sabão líquido. Na primeira colagem, pode-se pré-umidificar o gesso para que a formação de parede seja um pouco mais lenta.



Fonte: Baseada em Medeiros, 2010.

FIGURA 4.39 Etapas para fabricação do molde. A: Posicionamento da matriz. B: Vazamento do gesso. C: Remoção da matriz.



Fonte: Baseada em Medeiros, 2010.

FIGURA 4.40 Etapas da colagem de um cadinho. A: Vazamento da barbotina. B: Retirada do excesso (após 2-3 min.). C: Remoção de rebarbas. D: Secagem e retração da peça dentro do molde. E: Desmoldagem da peça. F: Peça pré-sinterizada.

4.6 BIBLIOGRAFIA

1. Albero, J.L.A., A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte III: Variáveis do Processo de Compactação Cerâmica Industrial, 6 (1) 2001.
2. Albero, J.L.A., Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte I: O Preenchimento das Cavidades do Molde. Cerâmica Industrial, 5 (5) 2001.
3. Avgustinik, A.I., Cerâmica, Editorial Reverté S.A., Barcelona, Espanha, 1983.
4. Brongniart, A., Traité des arts céramiques. Em: K. Litzow, History of ceramic technology, Ceramic Monographs-Handbook of ceramics, 1982.
5. Carty, W.M., Senapati, U., Porcelain - raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. J. Am. Ceram. Society 81, 3-20, 1998.
6. de Paula, G.R., Quinteiro, E., Boschi, A.O., Efeito do Teor de Umidade e da Pressão de Prensagem sobre as Características de Revestimentos Cerâmicos. Cerâmica Industrial, 2 (3/4), 1997.
7. Heinrich, J.G., Gomes, C.M., Introduction to Ceramics Processing, T.U. Clausthal, 2014.
8. Herrmann, R., Jiggereing and Jolleying of tableware. Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1988.
9. Herrmann, R., Wet pressing of ceramics. Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1989.
10. Klein, G., Pressure casting of ceramics. Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1997.

11. John, V. M.; Cincotto, M. A., Gesso de Construção Civil. In: Geraldo C Isaia. (Org.). Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais. 1ed.São Paulo: IBRACON, 2007, v. 1, p. 727-760.
12. Litzow, K., History of ceramic technology, Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1982.
13. Martin, A., The essential guide to mold making & Slip casting - Lark Books -New York; 2007.
14. McCauley, R.A., Rheology. Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1983.
15. Medeiros, P.N., Tavares, M.T.S., Avelino. K.A.R., Carlos, E.M., Harima, E., Colagem de barbotina e esmaltação cerâmica. V Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação (Connepi), Maceió - AL, 2010.
16. Monfort, E., Mesquita, A., Curso: "Ahorro energético en la industria cerámica. Baldosas cerámicas". Criciúma-SC, Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), 2010.
17. Orts, M.J., Enrique, J.E., Gozalbo A., Negre, F., Defectos de fabricación de pavimentos y Revestimientos Cerámicos - AICE, Instituto de Tecnología Cerámica, Valencia, 1991.
18. Phelps, G.W., Slip casting, Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1982.
19. Reed, J.S., Principles of Ceramic Processing, Willey, NY, 1995.
20. SACMI - Ceramic Technology: Sanitary Ware, Imola, It., 2010.
21. SACMI - Dalla Tecnologia alle Macchine ai Forni per la Piastrella SACMI, 2V, Imola, I. 1986.
22. Schüller, K.H., Porcelain, Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1979.

Websites

1. Fiandre – Architectural Surfaces. www.granitifiandre.com; Porcelanatos grandes. Acessado em 2021.
2. Sama. www.Sama-online.com. Acessado em 2019-2020.
3. Sacmi. www.sacmi.com. Acessado em 2019-2020.
4. Tecitec Filtração e Tratamento de Efluentes Ltda. www.tecitec.com.br; Filtro-prensa e torta. Acessado em 2022.
5. Verdés – Máquinas e instalações Ltda. www.verdes.com.br; Extrusora. Acessado em 2022.

Agradecimentos pela permissão de uso de imagens

Grupo Sacmi (Sacmi, Sama, Riedhammer), Tecitec Filtração e Tratamento de Efluentes Ltda e Verdés S.A.

CAPÍTULO 5

SECAGEM

S. R. Bragança, com a colaboração de R. T. da Cruz

<https://doi.org/10.29327/564493.1-5>

5.1 A NECESSIDADE DA SECAGEM E SEUS PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA

A água remanescente dos processos de conformação plástica, da colagem e da etapa de decoração deve ser eliminada antes das peças cerâmicas serem queimadas. Do contrário, as altas taxas de aquecimento durante a queima aumentariam tanto a pressão interna que as peças colapsariam. A Tabela 5.1 apresenta o conteúdo de água de peças de acordo com o processo de conformação.

TABELA 5.1 Teor de umidade de peças recém-conformadas (% peso em base seca).

Processo	Umidade (%)
Prensagem seca	< 3
Prensagem semisseca	3 - 8
Extrusão	14 - 18
Moldagem à mão	22 - 25
Torneamento (<i>Jiggered</i>)	9 - 16
Colagem	12 - 16

Ao utilizar a prensagem seca ou semisseca (umidade < 3% e na faixa de 3 a 8%, respectivamente), o produto conformado contém apenas uma pequena quantidade de água, a qual pode ser eliminada sem a necessidade de uma etapa de secagem ou de forma bem mais rápida e simples quando comparada à conformação com maior teor de água. Isso se traduz em um grande benefício em tempo e custo de manufatura. Atualmente, empresas de porcelana realizam a prensagem com o atomizado contendo umidade de ~3%. Entretanto, para esses teores, em geral, faz-se o uso de ligante álcool polivinílico (PVA).

Do ponto de vista econômico, a secagem deve ser tão rápida quanto possível. No entanto, seu tempo é limitado por possíveis gradientes nas variações de volume, decorrentes de uma secagem não uniforme, o que poderia danificar o produto com trincas ou distorções. O projeto de um processo eficiente exige o conhecimento da cinética, que rege a velocidade da movimentação do líquido e do vapor do interior da peça ao seu exterior, e dos fenômenos de transporte de calor, almejando-se conhecer a taxa máxima de secagem dentro de uma faixa considerada segura, ou melhor, uma secagem rápida sem comprometer a integridade estrutural das peças.

O custo de secagem contribui significativamente para o preço final do produto. Primeiro, a remoção de água de peças cerâmicas de fina granulometria requer uma elevada intensidade de energia. A transferência de calor em baixa temperatura não é muito eficiente (o calor radiante transferido em maiores temperaturas é muito mais eficaz), e a água, em comparação com outros fluidos, possui uma alta capacidade térmica específica. Segundo, os defeitos formados durante a secagem, rotineiramente, não são descobertos até que a peça seja queimada. Assim,

pode-se adicionar o custo de toda essa etapa e mais o do teste de qualidade. Embora a reciclagem parcial do produto queimado seja possível, deve-se acrescentar o alto custo da moagem, além de possíveis contaminações, advindas da moagem e do manuseio. Idealmente, um produto defeituoso deveria ser identificado antes da queima.

Os principais fatores que afetam a secagem podem ser assim enumerados:

- a) A natureza dos argilominerais e a granulometria das matérias-primas;
- b) A quantidade de água;
- c) A forma e o tamanho do objeto;
- d) A presença de aditivos;
- e) As características do secador – umidade relativa da atmosfera, temperatura e velocidade do ar.

a) Natureza dos argilominerais e granulometria: a natureza da mistura que forma um corpo cerâmico representa a plasticidade, a granulometria e a estrutura dos poros e capilares. Quanto menor a granulometria e maior a superfície específica das partículas, mais difícil será a secagem, pois menores serão os poros formados e maior será a adesão do filme de água às partículas. Deve-se considerar também que cada argilomineral possui maior ou menor afinidade com a água. Em geral, tem-se em ordem crescente de dificuldade de remoção de água:

caulinita < illita < clorita < haloisita < montmorilonita

As matérias-primas não argilosas ou pré-calcinadas de granulometria mais grosseira são importantes porque, além de, em geral, aumentarem o diâmetro do canal de poros, reduzem a frequência do filme de água formado, o que diminui a quantidade de água adsorvida e facilita a saída da mesma. Isso reduz a retração de secagem e produz uma peça seca de menor porosidade, com menor tendência de aparecimento de trincas.

b) Quantidade de água: a água residual depende do processo de conformação e vai determinar o intervalo de tempo necessário à secagem. Por exemplo, peças retiradas muito cedo dos moldes de colagem apresentam-se muito úmidas e estão mais propensas à formação de trincas.

c) Forma e tamanho do objeto: por ser um fenômeno que depende da área de superfície, quanto maior for a superfície em relação ao volume, mais rápida poderá ser a secagem. Objetos de formatos complicados, em que a espessura varia em determinadas regiões, requerem cuidados extras na secagem.

d) Presença de aditivos: aditivos que originam íons ou alguns solventes que facilitam a saída da água favorecem a evaporação. São exemplos desses aditivos os surfactantes, os quais reduzem a tensão superficial da água.

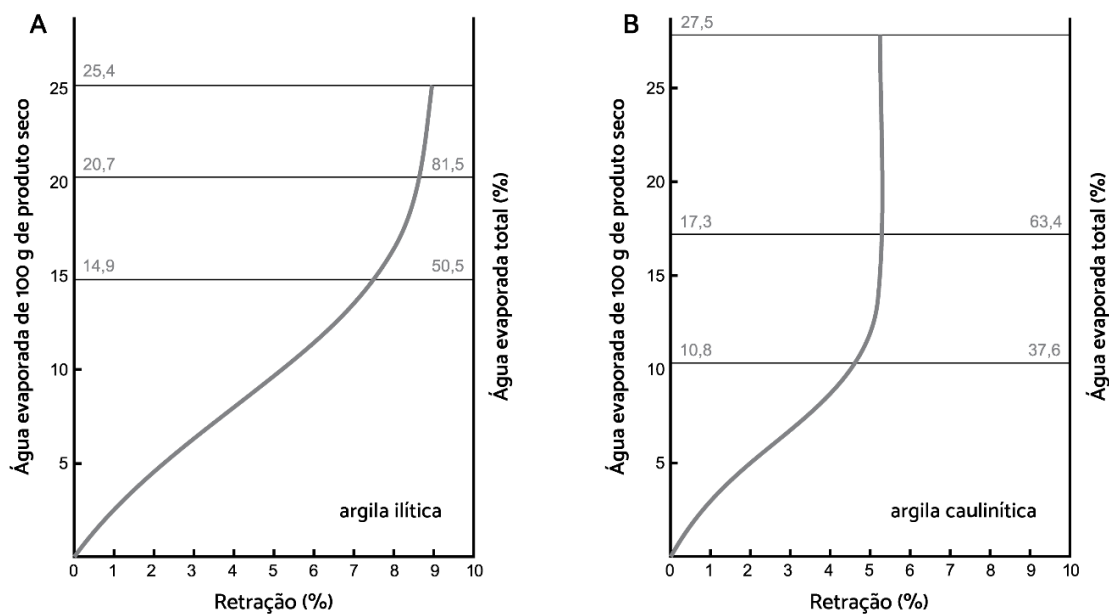
e) Características do secador – umidade relativa da atmosfera, temperatura e velocidade do ar: o projeto do secador determina o tipo de secagem (lenta ou rápida), a transmissão de calor, a velocidade do ar, a temperatura, a umidade, entre outros.

A consideração de todos esses fatores é primordial para o desenvolvimento de um bom projeto de secagem, ou seja, para determinar a taxa máxima de secagem em cada etapa do processo. É fundamental saber que, em geral, "a formação de trincas sempre está relacionada com a velocidade de secagem".

Veremos, primeiramente, como ocorre a secagem em uma peça conformada e seu mecanismo de secagem. Apresentaremos, posteriormente, os cálculos termodinâmicos, a leitura e as interpretações básicas em uma carta psicrométrica. Esses últimos se referem ao ambiente de secagem (secador). As definições de ar seco, umidade relativa, entalpia, temperatura de bulbo úmido, psicrometria, entre outros, podem ser encontradas no Apêndice desse capítulo.

5.2 ETAPAS DA SECAGEM EM UMA PEÇA CERÂMICA

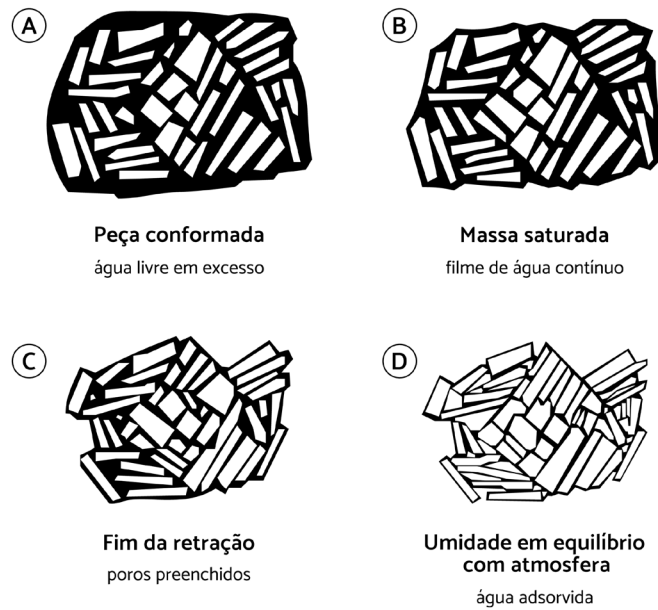
O primeiro contato da água com as partículas de argila – como se jogássemos gotas de água sobre a argila em pó – forma uma camada que as envolve, a qual é denominada “água de filme”, “água de superfície” ou “água higroscópica”. Essa camada possui uma ligação eletrostática, em razão da superfície dos argilominerais estar carregada negativamente e atrair os polos positivos das moléculas de água. A diferença na intensidade nas Forças de van der Waals desenvolvidas explica a maior ou menor afinidade que os minerais têm em contato com a água, o que depende também da área superficial (Figura 5.1). Sucessivamente, o incremento da quantidade de água vai preenchendo os vazios entre as partículas menores – os capilares (referidos como dutos de dimensão $< 1 \mu\text{m}$) – e entre as partículas maiores – os poros. Entre essas partículas menores, encontram-se também os aglomerados, que são formados pela ação da tensão superficial em virtude da sobreposição da água de filme. Após o preenchimento da porosidade, maiores quantidades de água aumentam a distância de separação entre partículas. Respectivamente, tem-se a “água de capilar”, a “água de poros” ou ambas como “água intersticial”, e a “água de conformação ou de plasticidade”. Uma peça conformada pode ter ainda a “água da superfície externa” ou “água livre”. Na secagem, a saída da água ocorre exatamente no percurso inverso ao apresentado aqui e em um grau de dificuldade crescente.



Fonte: Sacmi, 2010.

FIGURA 5.1 Retração de secagem em relação ao tipo de argila. A: Argila ilítica de alta plasticidade, retração quase completa quando 75% da água é removida. B: Argila caulinitica de baixa plasticidade, retração quase completa quando 40% da água é removida.

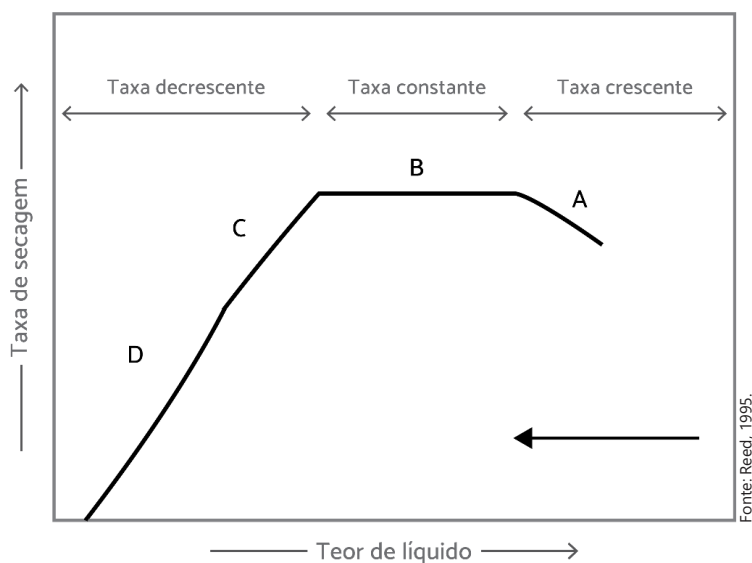
Para compreender o mecanismo da secagem e os defeitos oriundos dessa ação é essencial conhecer o que acontece em cada etapa e observar a todos os detalhes da remoção de água durante todo o processo. O projeto de um secador – e seu controle (temperatura, umidade do ar e fluxo de ar) – vai ser ditado pelo que ocorre em cada etapa da secagem da peça, ou, em outras palavras, pela maneira que a água é forçada a sair da peça. As Figuras 5.2 e 5.3 mostram os estágios da secagem, relacionando a saída de água da peça com a taxa de secagem.



Fonte: Baseada em Reed, 1995.

FIGURA 5.2 Etapas da secagem de uma peça cerâmica. A: Como conformada. B: Período de taxa constante. C: Fim da retração e começando período de taxa decrescente. D: Final da secagem.

Nas ilustrações A e B da Figura 5.2, têm-se esquematicamente as partículas de argila unidas em razão de uma massa de água que as envolve. Em A o excesso de água (água livre) é rapidamente removido, numa **taxa crescente de secagem** (Figura 5.3). Em B a massa está saturada com água que envolve cada partícula, a qual se encontra separada de sua partícula vizinha por um filme de água. Esse filme de água é denominado de “água de retração”. Quando essa água de retração é removida, as partículas se aproximam e o produto retrai, na fase de retração da secagem, em uma **taxa constante de secagem**. Nessa fase, ocorre a evaporação da água da superfície da peça e a migração da água de retração para a superfície, mantendo um filme de água contínuo, já que todos os poros estão preenchidos. Se não houver variação da temperatura, da umidade e do fluxo de ar no ambiente de secagem, e se for negligenciada a pequena mudança na área da superfície total devido à retração, a taxa de retração será constante, controlada pela evaporação (na superfície), a qual é limitada pela difusão na “camada de vapor adsorvida” ou “camada limite”. Isso será detalhado posteriormente.

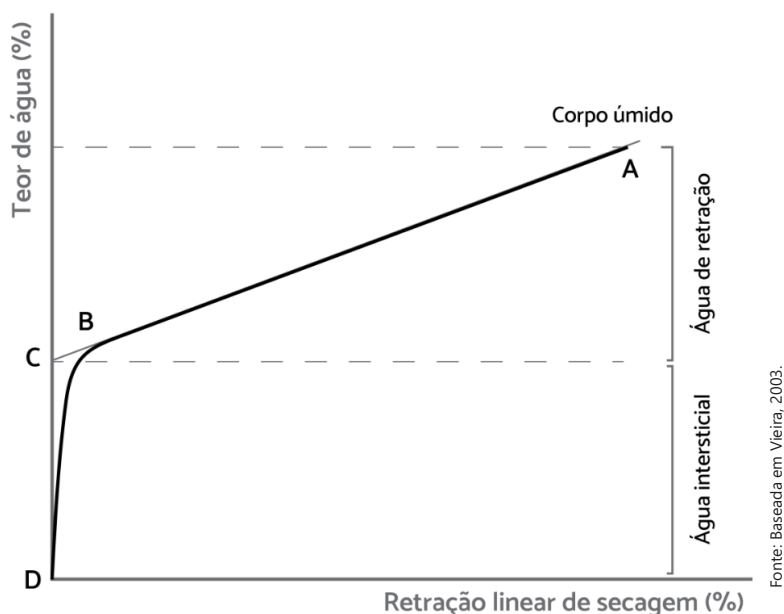


Fonte: Reed, 1995.

FIGURA 5.3 Etapas de secagem e relação do teor de líquido com taxa de secagem. As letras A, B, C e D correlacionam-se com a Figura 5.2.

Na ilustração C, na Figura 5.2, as partículas formam uma rede de contatos com suas vizinhas, de modo que não podem mais retrair, visto que a "rede" formada pelas partículas sólidas torna-se suficientemente rígida para resistir à pressão capilar exercida pela fase líquida (Scherer, 1996). Os poros ainda estão repletos d'água, mas o filme d'água na superfície da peça não é mais contínuo. À medida que a secagem prossegue, a interface ar-água avança para dentro do produto e o vapor deve migrar pelos canais sinuosos da porosidade para ser removido da peça – se a umidade relativa na interface de secagem é 100%, essa umidade deve ser removida para que a secagem continue. A taxa de secagem, que era linear durante a perda de água de retração, decresce, entrando agora no período de **taxa decrescente de secagem**. A mudança de inclinação (trecho de taxa decrescente na Figura 5.3) mostra exatamente o fim da migração capilar, à medida que predomina a difusão de vapor na porosidade. A perda de água em toda essa fase é chamada agora de perda de "água dos poros". No fim desse período, o produto está em equilíbrio com o meio. Se a temperatura está acima de 100°C ou se a atmosfera está completamente seca, a peça ficará totalmente seca. Entretanto, a remoção de toda a água não é um bom procedimento, pois logo a peça absorverá água da atmosfera, formando, novamente, um pequeno filme na superfície das partículas. Essa situação é mostrada na ilustração D da Figura 5.2. A água restante na peça em equilíbrio com o meio é chamada "água adsorvida". A quantidade de água adsorvida muda com as alterações do ambiente.

Uma forma usual de avaliar a secagem é por meio da curva de Bigot (Figura 5.4). As etapas são as mesmas das descritas anteriormente. Observa-se, na Figura 5.4, que, teoricamente, a perda de água de retração ocorre segundo o trecho A-C (C-D representa a evaporação da água intersticial). Mas, na prática, o gradiente da taxa de secagem entre a superfície e o centro da peça faz com que reste ainda alguma água de retração, mesmo quando inicia a perda de água intersticial. Esse fenômeno é representado pelo caminho A-B-D na Figura 5.4. Resultados experimentais demonstraram esse comportamento (Vieira, 2003), provando-se que, ao se acrescentar areia a uma massa argilosa, o teor de água de conformação e a retração linear diminuem, e o maior empacotamento das partículas diminui a quantidade de água intersticial. Em maiores teores de areia, a curva mostrada na Figura 5.4 se comporta de modo análogo ao previsto pela teoria (trecho A-C-D).



Fonte: Baseada em Vieira, 2003.

FIGURA 5.4 Curva de Bigot – variação da retração de secagem do corpo em função do teor de água.

O período de perda da água de retração é o mais importante. Se a perda não for uniforme, é esperada uma retração diferencial, de modo a produzir tensões no corpo, as quais podem ocasionar a formação de trincas e distorções do item. Ao final desse período, a peça já apresenta resistência suficiente para seu manuseio (colocação de asas, retiradas de rebarbas, esmaltação, etc.) ou para se acelerar a secagem ao máximo possível.

5.3 FENÔMENOS DE TRANSPORTE NA SECAGEM

O processo de secagem consiste num balanço entre a transferência de calor da corrente de ar para a peça e a transferência de umidade da superfície e do interior poroso da peça ao ar.

O calor pode ser levado ao corpo cerâmico pelos mecanismos de radiação, convecção e condução. As principais fontes térmicas são: por chama, com a queima de combustíveis dentro do secador; por serpentinas aquecidas por vapor; pela circulação de ar quente produzidos em fornalhas, queimadores externos e/ou pela utilização dos gases quentes gerados nos fornos de queima; e pela radiação infravermelha ou de micro-ondas.

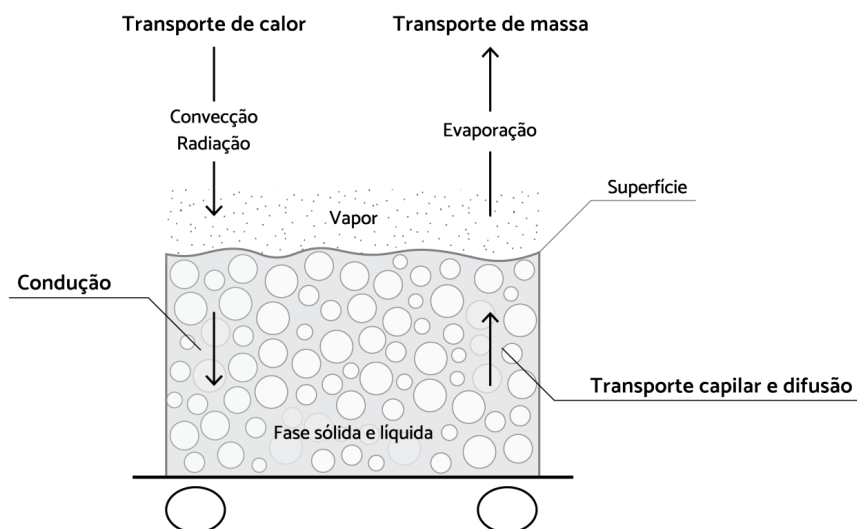
O mecanismo mais comum é o da convecção forçada, em que se aproveita o calor do forno. Nesse mecanismo, o ar circulante aquecido propicia trocas térmicas com as peças que estão em menor temperatura.

O aquecimento da peça por condução refere-se à passagem do calor pelo aquecimento de um suporte. No entanto, normalmente, a contribuição desse mecanismo é pequena para a secagem.

A radiação infravermelha não consegue penetrar em profundidade em cerâmicos e é mais utilizada para a secagem de esmaltes e itens de espessura fina. A radiação de micro-ondas apresenta boa penetração no interior de cerâmicos, porém o custo elevado da sua instalação e dos equipamentos ainda é um entrave para uma maior utilização dessa técnica. Alternativamente, pode-se aquecer o item durante poucos minutos por micro-ondas e, numa segunda etapa, completar-se a secagem pela circulação de ar aquecido.

Em geral, os mecanismos de transferência de calor atuam concomitantemente. Por exemplo, o uso de queimadores pode contribuir com a componente de radiação da chama, além de com o aquecimento do ar, principal componente da convecção. Como dito, o aquecimento indireto do suporte e de moldes transfere calor por condução, mas também colabora para a convecção.

A Figura 5.5 mostra a transferência de calor e massa que ocorre em uma peça cerâmica dentro de um secador. A entalpia (calor sensível) da corrente de ar é transferida para a superfície da peça, promovendo o aquecimento do sólido + água (calor sensível), a evaporação da água (calor latente) e o aumento da temperatura do vapor (calor sensível), o qual migra para a corrente de ar. O aquecimento da superfície provocará a transferência de calor por condução para o centro da peça. Dentro do corpo cerâmico, a condução ocorre através da propagação por fônons, vibrações na rede atômica, nas partículas sólidas e por vibração molecular no líquido (água) que preenche os poros. A condução no sólido é significativamente superior ao transporte no líquido.



Fonte: Baseada em Barba, 2002.

FIGURA 5.5 Fluxo de calor e massa na secagem de uma peça. A representação unidirecional é meramente ilustrativa.

A evaporação da água na superfície (Figura 5.5) gera um gradiente de umidade, iniciando o movimento do líquido do interior até a superfície, o qual é influenciado pelo fluxo de calor que ocorre no sentido inverso. A movimentação interna da água ocorre na fase líquida, predominante no primeiro estágio da secagem, e na fase vapor, a qual começa a predominar quando o filme líquido no meio poroso é rompido. A movimentação na fase líquida é fundamentalmente um fenômeno de capilaridade, e a movimentação nas outras fases é basicamente um fenômeno difusivo.

A umidade relativa da atmosfera e a temperatura influenciam diretamente a taxa de secagem. Quanto maior a temperatura, maior a capacidade de o ar adsorver água (até a saturação) e maior a pressão de vapor do líquido (a volatilidade aumenta devido a menor energia de ligação entre as moléculas do líquido). A circulação de ar arrasta as partículas de vapor de água que rodeiam a peça, diminuindo a pressão de vapor na superfície e promovendo a saída de umidade do corpo cerâmico. O aumento de temperatura também diminui a viscosidade da água, facilitando a sua movimentação e saída. A transferência de calor e umidade é controlada, portanto, pelas condições externas, ao passo que o movimento de umidade do interior até a superfície é controlado por propriedades do meio e pela permeabilidade e espessura do corpo (relação superfície/volume).

5.3.1 Movimentação do líquido em um corpo poroso

Em um corpo poroso, a migração do líquido (ou vapor) à superfície pode ser promovida por diferentes mecanismos. A difusão química do fluido ocorre devido ao gradiente de concentração até o equilíbrio. A difusão térmica é motivada por um gradiente térmico, sendo importante no aquecimento por condução e na secagem por micro-ondas (Reed, 1995). A migração capilar é uma consequência das forças capilares.

O molhamento do sólido e a tensão superficial do líquido geram a movimentação do líquido na capilaridade. A Figura 5.6 mostra que o ângulo de contato (de uma gota d'água) depende da energia de superfície e que, quando o líquido molha a superfície, ele se espalha e penetra na capilaridade, ou melhor, a força capilar exerce uma sucção no líquido.

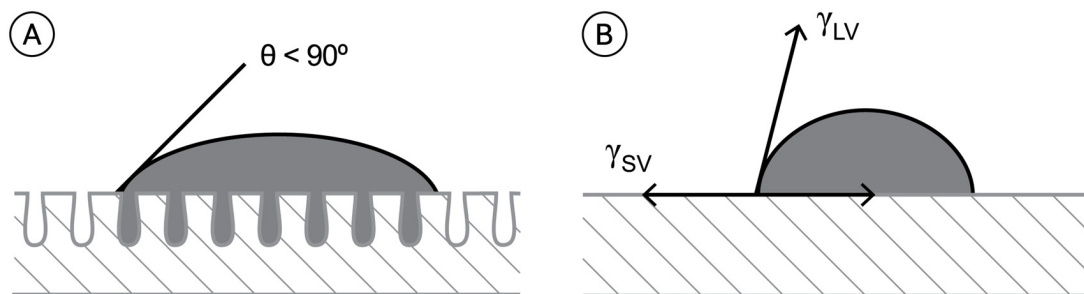


FIGURA 5.6 A: Molhagem da superfície e penetração do líquido na capilaridade.
B: Tensão superficial nas interfaces líquido-sólido-vapor.

Para cada superfície há uma interface entre os meios e uma energia de superfície e tensão superficial correspondente: da interface sólido/vapor (SV); líquido/vapor (LV); e sólido/líquido (SL). O ângulo formado é descrito pela equação de Young (Equação 5.1), no equilíbrio:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (5.1)$$

Onde,

γ_{sv} : tensão superficial sólido/vapor, [N/m]

γ_{sl} : tensão superficial sólido/líquido, [N/m]

γ_{lv} : tensão superficial líquido/vapor, [N/m]

Embora existam certas restrições a essa análise (Equação 5.1), ela é muito utilizada para se avaliar a molhagem. O molhamento dá-se para $\theta < 90^\circ$. Para $\theta > 90^\circ$ não há molhamento, e o espalhamento completo acontece para θ próximo de zero.

Na molhagem da superfície em um capilar (Figura 5.7), a água sobe, formando um ângulo de contato e criando uma superfície curva (menisco). A ascensão, conhecida como ação capilar, é explicada pela atração entre as moléculas de água (tensão superficial) e entre essas e as paredes do capilar de vidro (devido às ligações de hidrogênio da água).

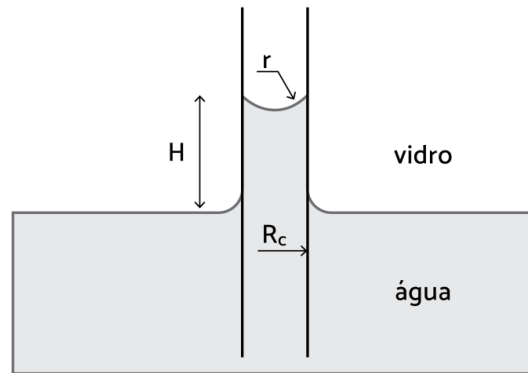


FIGURA 5.7 Elevação da água em um capilar. R_c : raio do capilar e r : raio do menisco.

Para capilares finos, o menisco é aproximadamente hemisférico, $R_c = r \cos\theta$. A partir da equação geral de Laplace, obtém-se a diferença de pressão (Equação 5.2), a qual, no equilíbrio, contrabalança a pressão hidrostática da coluna de líquido de altura H (Equação 5.3), segundo Reed (1995):

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV} \cos \theta}{R_c} = D_L g H \quad (5.2)$$

Rearranjando, tem-se:

$$H = \frac{2 \gamma_{LV} \cos \theta}{D_L g R_c} \quad (5.3)$$

A ascensão de um líquido no capilar favorece a secagem, uma vez que o líquido permanece na superfície, onde recebe calor e evapora.

A diferença de pressão através do menisco também explica a movimentação da água na porosidade entre canais de diferentes diâmetros ou de uma região mais saturada para outra de menor saturação. A velocidade média do fluxo laminar (\bar{v}) no líquido de viscosidade (η) e no canal de comprimento (L), em um cilindro capilar horizontal, é dada pela equação de Poiseuille (Equação 5.4):

$$\bar{v} = \frac{\Delta P R_c^2}{8\eta L} \quad (5.4)$$

Combinando-se a Equação 5.4 com a Equação 5.2, observa-se que a velocidade de penetração depende do comprimento do canal (L) do líquido (Equação 5.5). E a penetração do líquido na capilaridade em função do tempo é dada por:

$$\bar{v} = \frac{dL}{dt} = \frac{\gamma_{LV} \cos \theta R_c}{4\eta L} \quad (5.5)$$

Integrando-se, pode-se estimar a extensão de penetração do líquido na capilaridade (Equação 5.6):

$$L = \left[\frac{\gamma_{LV} \cos \theta R_c t}{2\eta_L} \right]^{0,5} \quad (5.6)$$

Onde,

ΔP : diferença de pressão ou sucção capilar, [Pa]

γ_{LV} : tensão superficial líquido/vapor, [N/m]

R_c : raio do capilar, [m]

D_L : densidade do líquido, [g/cm³]

g : aceleração da gravidade, [9,8 m/s²]

H : altura coluna de líquido, [m]

L : comprimento (penetração ou altura) de uma coluna de líquido, [m]

\bar{v} : velocidade média do fluxo laminar, [m/s]

η : viscosidade, [Pa.s]

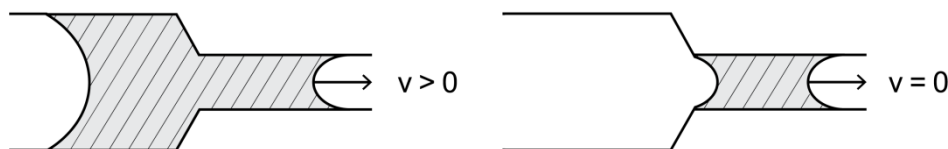
t : tempo, [s]

As equações indicam que a movimentação do líquido em um meio poroso (peça) será maior para:

- Líquido de menor viscosidade e maior tensão superficial;
- Poros de maior raio.

Pode-se também deduzir das equações mostradas:

- Poros menores produzem maior sucção (Equação 5.2). Em produtos porosos, a ação capilar já é significativa para poros menores que 10 μm . Uma maior quantidade de partículas finas determina uma porosidade mais fina. Consequentemente, uma maior força (pressão), como ocorre em um maior gradiente de umidade, deverá ser gerada para a remoção d'água. **Portanto, na remoção da água de capilar e de filme, a evaporação (no capilar) é o mecanismo mais importante de secagem, devido à resistência à movimentação do líquido;**
- O aumento de temperatura reduz a viscosidade e a tensão superficial, mas resulta em uma maior razão γ_{LV}/η_L , o que aumenta diretamente o fluxo do líquido (o aumento de temperatura sempre favorece o aumento do fluxo, pois o efeito mais importante é sobre a redução de viscosidade). **Por conseguinte, após a retirada da água de retração, o aumento de temperatura e um significativo aumento de energia são necessários para remover a água dos interstícios. O aquecimento, nessa etapa, é mais importante do que o fluxo de ar;**
- Líquidos que molham o sólido migram para dentro dos poros menores. O desequilíbrio entre as forças capilares pode causar a migração do líquido, levando a uma diferença de saturação em partes distintas da peça (Figura 5.8). Uma deflocação muito intensa acentua a dispersão total de partículas, incluindo-se os coloides, deixando a peça desequilibrada quanto à umidade (isso pode gerar tensões no período de retração da secagem). **É fundamental que a microestrutura, em termos de permeabilidade e distribuição de tamanho de poros, seja a mais uniforme possível.**



Fonte: Reed, 1995.

FIGURA 5.8 Desequilíbrio entre as forças capilares pode causar a migração do líquido.

Enquanto houver um filme líquido contínuo nos poros, há um fluxo líquido até a superfície exterior, onde ele evapora. A taxa de escoamento (Equação 5.7) obedece à lei de Darcy, a qual diz que o fluxo (volume/área × tempo) é proporcional ao gradiente de pressão no líquido vezes a permeabilidade (unidade de área) e dividido pela viscosidade do líquido.

$$Q = \frac{KA\Delta P}{\eta_L L} \quad (5.7)$$

Onde,

Q: vazão, [m³/s]

K: coeficiente de permeabilidade, [m²]

A: área de seção, [m²]

ΔP: gradiente de pressão no líquido, [Pa]

η_L: viscosidade do líquido, [Pa.s]

L: comprimento de tubo, [m]

A permeabilidade específica depende da estrutura e do tamanho dos poros, os quais são uma consequência do empacotamento das partículas. Existem aparatos para a medição do coeficiente de permeabilidade e da permeabilidade. A permeabilidade está relacionada com a distribuição da porosidade e sua conectividade (e não tanto com o tamanho de poro), de modo que ela pode ser facilmente aferida pela técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio.

O equilíbrio entre a Umidade Relativa (UR) e o raio do capilar, na temperatura ambiente, é relacionado pela Equação 5.8, de Moore (Sacmi, 2010).

$$\ln UR = \frac{(2 \cdot m)}{(Rc \cdot R \cdot T)} \quad (5.8)$$

Onde,

UR: umidade relativa, [%]

γ: tensão superficial, [kg/s²]

m: massa de líquido, [kg]

Rc: raio do capilar, [m]

R: constante dos gases, [8,314 J/mol.K]

T: temperatura absoluta, [K]

Considerando a equação de Moore, a 50°C e UR = 80% todos os poros de raio menor que 4 nm permanecem repletos d'água, enquanto os maiores que a referida dimensão, estão vazios. Isso também explica a absorção de umidade e a inutilidade de uma secagem excessiva, devido à reabsorção d'água em contato com a umidade atmosférica.

Com o exposto até aqui, podemos responder à seguinte pergunta:

- Por que a taxa é constante durante o período B na secagem (Figura 5.3)?

Durante o estágio de taxa constante da secagem, os poros estão repletos de líquido, e a evaporação ocorre na superfície da peça. A taxa de evaporação é controlada pela difusão através da espessura da camada limite (Figura 5.9), porque essa possui maior pressão parcial de vapor na superfície da peça e menor no topo da camada. A espessura decresce de milímetros para micrômetros com o aumento da velocidade do ar de convecção, mas em ambos os casos, a espessura é maior que o tamanho de poro, de modo que a difusão lateral dentro da camada

homogeneiza a umidade próxima à superfície, mostrada na Figura 5.9. Como a taxa de evaporação depende da diferença entre o valor médio da pressão parcial de vapor na superfície e no topo da camada limite, ela se mantém constante mesmo se caminhos preferenciais de secagem surgirem na superfície.

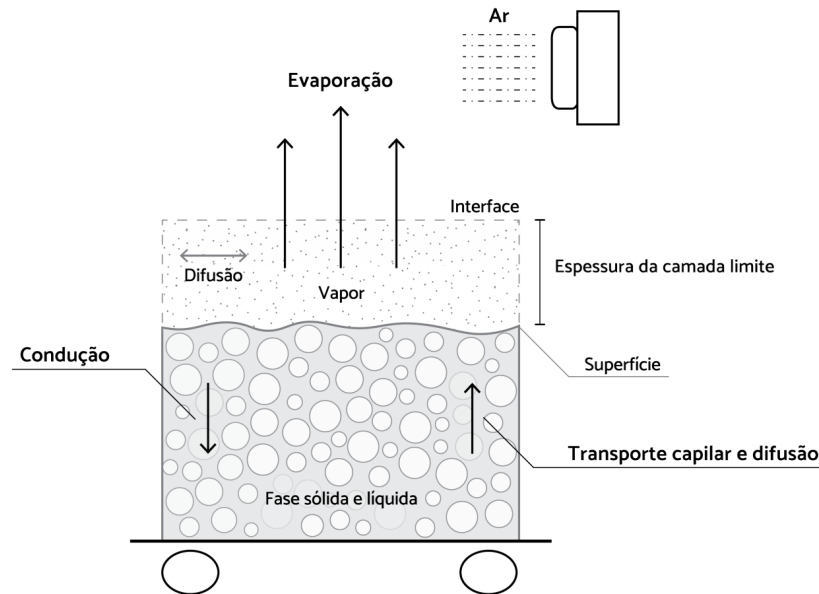
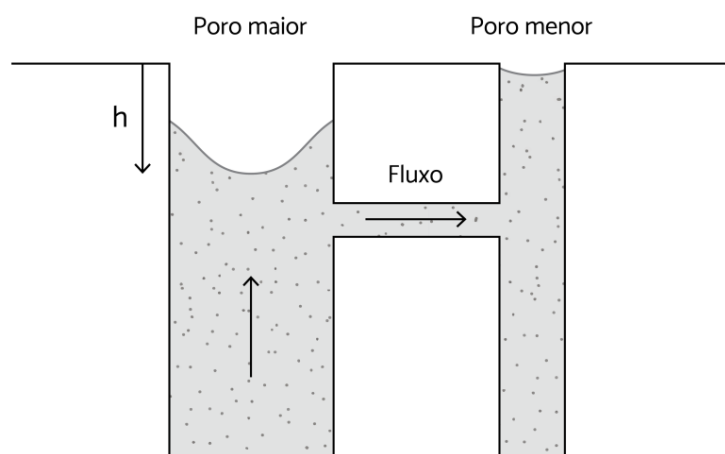


FIGURA 5.9 Período de taxa constante da secagem de uma peça. A taxa de evaporação é controlada pela espessura da camada limite, cuja dimensão é maior que o tamanho de poro.

Segundo Scherer (1996), a equação de Laplace explica que a pressão de sucção é maior no poro menor, de modo que o líquido segue do maior poro para o menor, e daí evapora na superfície exterior. A evaporação se mantém constante enquanto o líquido desce nos poros maiores e, para manter o gradiente de pressão constante, desce também nos poros menores. Isso procede até que o vapor invade o poro menor e a taxa de secagem decresce. A distância h entre o menisco e a superfície é conhecida como "frente de secagem". Quanto maior a diferença de tamanho dos poros, maior será h (Figura 5.10). Por outro lado, quanto maior a taxa de evaporação, menor será h quando o vapor invadir os poros menores. Teoricamente, um material com uma ampla distribuição de poros e submetido a uma secagem lenta pode ter o ar passando por todos os seus poros grandes; se a taxa de secagem for alta, entretanto, o mesmo material exibiria uma frente de secagem muito menor.



Fonte: Baseada em Scherer, 1996.

FIGURA 5.10 O menisco avança na porosidade, em profundidade h no poro maior, enquanto o menisco no poro menor permanece na superfície superior.

Dependendo da estrutura dos poros, pode existir uma rede de percolação por poros maiores que seja favorável à secagem, propiciando uma ampla frente de secagem. Do mesmo modo, a pressão de líquido pode ser suficientemente alta (e o raio do menisco pode ser suficientemente pequeno) para passar por uma rede de poros que não se estende através de todo o corpo, mas que sobrepassa as restrições – que são resultados da não uniformidade do diâmetro de poro. Portanto, há uma determinada distribuição de tamanho de poros e certa pressão que permitem uma rede de percolação. Essa pressão (e o raio de poro) pode ser medida por dessorção de nitrogênio (uma vez que a dessorção é um processo de secagem em que a fase líquida é o nitrogênio), intrusão de mercúrio e pode também ser encontrada por medida de permeabilidade, já que a maior parte do fluxo passa através de uma rede de poros maiores. A microestrutura da porosidade compreende a quantidade de poros, a sua distribuição de tamanhos e a sua conectividade. Ela depende principalmente da distribuição de tamanho de partículas, quantidade de material plástico e não plástico (Scherer, 1996). Em resumo:

- O projeto da microestrutura da porosidade: deve ser favorável à secagem, desenvolvendo uma maior frente de secagem. Ele depende da distribuição de tamanho de partículas e da pressão de conformação.
- A microestrutura pode ser aferida: dessorção de nitrogênio, intrusão de mercúrio e medida de permeabilidade.

5.3.2 Transferências de calor para a peça

5.3.2.1 Condução

A existência de um gradiente de temperatura em um corpo gera uma transferência de energia (calor) da região de maior temperatura para a região de menor temperatura. A velocidade de transferência de calor é proporcional ao gradiente normal de temperatura. A transferência de calor por condução segue a conhecida Lei de Fourier, sendo a condutividade térmica para corpos sólidos definida pela Equação 5.9:

$$q = -K \cdot S \cdot (T_2 - T_1) / dx \quad (5.9)$$

Onde,

q : Taxa de transferência de calor, [W]

S : Área da superfície, [m²]

K : Condutividade térmica do material, [W/°C.m] ou [W/K.m]

T_2 : Maior temperatura, [°C] ou [K]

T_1 : Menor temperatura, [°C] ou [K]

dx : Espessura da camada, [m]

5.3.2.2 Convecção

Convecção é a forma de transmissão de calor devido à diferença de energia térmica em regiões distintas do secador, formando as correntes de convecção no interior do sistema, responsáveis pelo movimento e transporte do ar ou da mistura ar + vapor. Sem o uso de ventiladores, o ganho ou a perda de calor leva a uma variação na densidade do fluido, o que provoca a convecção natural ou livre. Quando ocorre o auxílio de meios externos, como é o caso de ventiladores ou sopradores, tem-se como consequência uma convecção forçada.

O efeito convectivo é expresso por meio da Lei de Resfriamento de Newton:

$$q = h_c \cdot S(T_w - T^\infty) \quad (5.10)$$

Onde,

q : fluxo de calor transferido por convecção, [W]

S : Área da superfície, [m²]

T_w : temperatura da superfície, [°C] ou [K]

T^∞ : temperatura do fluido, [°C] ou [K]

h_c : coeficiente de convecção, [W/°C.m²] ou [W/K.m²]

O fluxo de calor transferido por convecção é limitado, em maior ou menor grau, pela condução/difusão entre um filme ou camada fina estacionária (camada limite) do fluido e a superfície da parede da peça.

A transferência de calor por convecção depende da viscosidade do fluido que age, principalmente, na velocidade e transferência de energia junto às paredes sólidas. Depende também das propriedades térmicas do fluido, como coeficiente de condução, calor específico, massa específica, viscosidade dinâmica, velocidade média, densidade e tipo de escoamento.

5.3.2.3 Radiação

A radiação eletromagnética não necessita de um meio para se propagar, como é o caso da condução e da convecção. A radiação térmica, como a infravermelha, consiste na transmissão de energia através de ondas eletromagnéticas, sendo o aquecimento perceptível somente ao contato com um corpo de material absorvente. A absorção de energia ocorre devido ao acoplamento entre a radiação infravermelha e a vibração molecular dos grupos O-H. Essa energia causa o aumento da temperatura do sistema.

Um corpo negro ou radiador ideal emitirá calor a uma velocidade proporcional à quarta potência da temperatura absoluta do corpo, conforme apresentado na Equação 5.11:

$$q = \delta \cdot S(T_2^4 - T_1^4) \quad (5.11)$$

Onde,

q : Taxa de transferência de calor, [W]

δ : constante de Stefan-Boltzmann, [5,669.10⁻⁸ W/m² K⁴]

S : área da superfície, [m²]

T_2 : temperatura maior, [K]

T_1 : Temperatura menor, [K]

A radiação infravermelha pode ser gerada por resistência elétrica, elementos de cerâmica ou lâmpadas potentes.

5.3.2.4 Secagem por micro-ondas

Sob o campo de micro-ondas a água se comporta como um dielétrico, de modo a adsorver as ondas, porque sua molécula é polar e a direção de polarização é cíclica, o que causa seu aquecimento. As micro-ondas são refletidas por condutores elétricos, transmitidas por isoladores elétricos e adsorvidas somente por dielétricos, na proporção do campo de força e do produto da frequência e do fator de perda dielétrica. Diferente da radiação infravermelha, podem-se aquecer corpos espessos sem propiciar demasiada elevação da temperatura superficial. Portanto, devido ao aquecimento uniforme, o emprego de micro-ondas é muito bom para produtos sensíveis ao calor e aos produtos de baixa permeabilidade a líquidos. Isso propicia, por exemplo, a secagem mais rápida para moldes de gesso, pois, como o aquecimento independe da condutividade térmica da peça, a temperatura pode

ficar facilmente controlada em $< 45^{\circ}\text{C}$. No Japão se utiliza a secagem por micro-ondas para a rápida liberação das peças dos moldes após conformação por torneamento (*jigging*) (Rado, 1988). Uma técnica interessante é a secagem por micro-ondas assistida por uma segunda etapa de secagem por ar aquecido, para compensar a perda de eficiência do aquecimento da peça com a redução de seu conteúdo de água. As desvantagens da técnica de micro-ondas são o risco de danos ou até de explosão do item, além do risco à saúde dos operadores devido à exposição à radiação eletromagnética (Sacmi, 2010).

5.4 OPERAÇÃO DO SECADOR EM FUNÇÃO DO MECANISMO DA SECAGEM

Em muitas indústrias, as peças conformadas vão para uma “câmara” de secagem em condição ambiental, em uma etapa de pré-secagem (também denominada secagem verde), que pode durar até 24 horas, normalmente, com alguma circulação de ar e aquecimento gradual. De regra, peças produzidas por colagem e seus moldes de gesso são secos dessa forma. Salienta-se que é importante operar a câmara com pressão positiva para se evitar a entrada de ar frio e, assim, qualquer condensação. Praticamente toda a retração do item ocorre, aumentando sua resistência significativamente e possibilitando seu manuseio sem maiores problemas. Por vezes, cuidados especiais são necessários como, por exemplo, o recobrimento de peças maiores, para evitar que o processo seja muito rápido e gere defeitos. Ao mesmo tempo, pode-se proceder com a secagem natural por longos períodos ou completá-la em um secador (chamada secagem branca). No entanto, para tempos menores de secagem é necessário o perfeito domínio de todas as condições do processo, o qual deve ser realizado em um secador industrial.

A programação da curva de secagem em relação ao fluxo de massa e calor reflete exatamente os estágios da secagem em uma peça, como apresentados anteriormente (Item 5.2 e Figura 5.2). Esses estágios – saída da água livre, de conformação, intersticial e de filme – ocorrem em diferentes regiões de um secador contínuo, como se observa na Figura 5.11. Em um secador intermitente, o tempo para cada etapa é previamente determinado, replicando as regiões do secador contínuo.

As variáveis de controle do secador são: a temperatura, a umidade (quantidade de ar seco injetada e/ou quantidade de ar úmido removida) e a velocidade do ar, as quais vão determinar a velocidade de secagem e, por conseguinte, o tempo de permanência em cada região do secador. A taxa global de secagem ainda depende da permeabilidade e da temperatura da peça cerâmica. Todo produto cerâmico tem uma taxa máxima de secagem, acima da qual ocorrem defeitos no item.

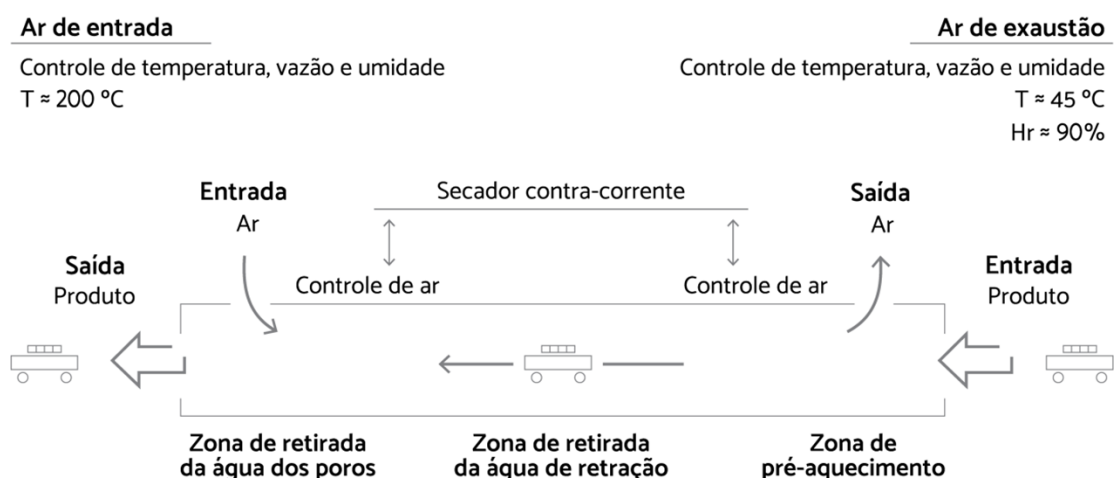


FIGURA 5.11 Secador contínuo em contracorrente.

O fluxo de ar apresenta diferentes funções. A introdução de ar externo de menor umidade específica reduz a umidade no secador proporcionalmente à vazão do ar. Um segundo "tipo de ar" é o ar interno circulante, que tem a função de homogeneizar a atmosfera no forno (temperatura e umidade), principalmente em regiões de difícil acesso na superfície da peça. A velocidade do ar que passa pelas peças promove a redução da umidade superficial que envolve as peças. Isso aumenta a taxa de secagem, já que aumenta o coeficiente de calor convectivo.

A Figura 5.12 mostra a relação idealizada entre taxa de secagem, retração linear ou volumétrica e perda de peso da água na peça em função do tempo.

O período inicial de taxa crescente (apresentado anteriormente na Figura 5.3) pode ser imperceptível, como representado na Figura 5.12. Em dados experimentais, as variações da atmosfera e do fluxo de ar do secador podem deixar a taxa não constante (em uma curva de "taxa de secagem x tempo" feita em teste em um secador), e o final desse período, referenciado como ponto crítico, pode não coincidir com o final da retração (Sacmi, 2010), similarmente ao mostrado no exemplo da curva de Bigot (Figura 5.4). Teoricamente, negligenciar a diminuição na área da superfície da peça (cuja retração reduz a área de evaporação de vapor) é uma aproximação aceitável, mas, com a correção de área, o período de taxa constante é evidenciado (Norton, 1987). Observa-se, na Figura 5.12, que o tempo de secagem é dividido em dois períodos: taxa constante e taxa decrescente. A taxa decrescente, por sua vez, pode ser dividida em duas etapas, como mostrado anteriormente (Item 5.2, Figura 5.3; ver também Item 5.4.2).

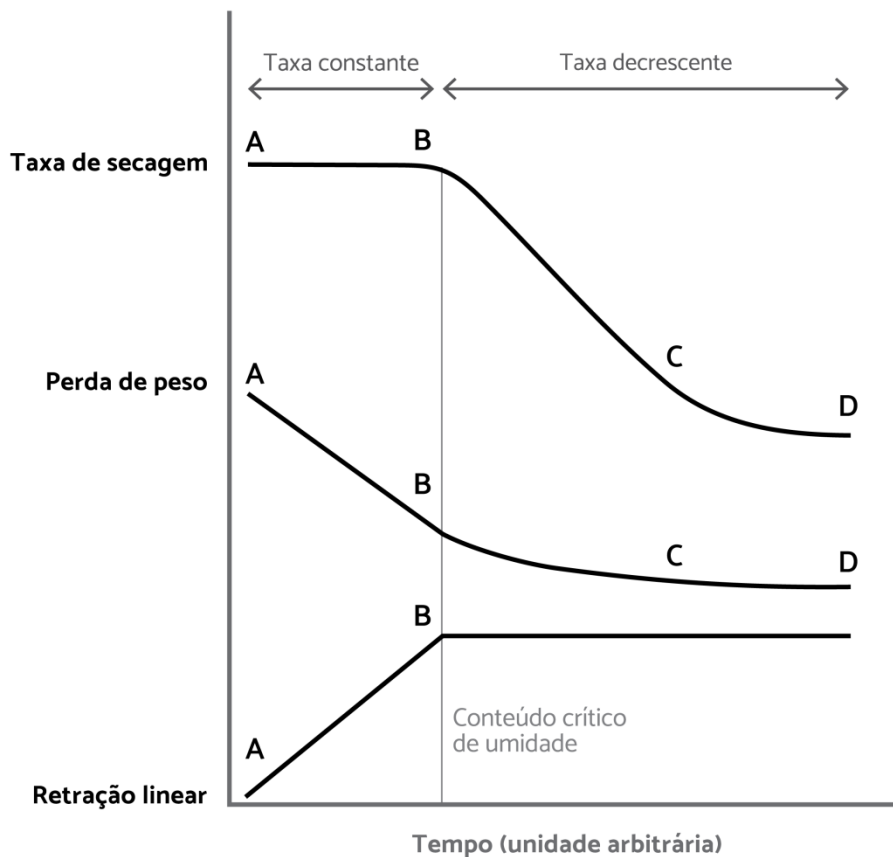


FIGURA 5.12 Relação idealizada entre retração linear, perda de peso e taxa de secagem.

5.4.1 Período de taxa constante na secagem

Durante o primeiro período, enquanto a água de retração é liberada, a taxa de perda de peso do corpo é constante. Se a taxa de retração é constante, então a peça perde o mesmo volume de água em um mesmo intervalo de tempo, tendo-se a equivalência entre uma unidade de retração e uma de perda de peso (Figura 5.12). Com

a evaporação ocorrendo na superfície exterior da peça, a pressão formada é de sucção (o menisco formado é côncavo em direção ao centro da peça). A sucção no líquido impõe uma tensão compressiva na fase sólida, o que leva o corpo a retrair. A própria saída de água promove a redução da distância interparticular média. À medida que o corpo se contrai, torna-se mais rígido e, então, uma força maior será necessária para manter a contração. O menisco, portanto, fica mais profundo e a pressão sobe. A certo ponto, chamado "ponto crítico da secagem", a rigidez do corpo é maior que a força de capilaridade necessária para aumentar a contração, de modo que o menisco passa ao interior do corpo. A transição de um corpo plástico para um elástico ocorre na perda de 5-15% de líquido, e a retração, a partir daí, é próxima a zero. Vale salientarmos alguns conceitos:

- Sucção no líquido \Rightarrow gera tensão compressiva no sólido \Rightarrow retração do corpo
- Mudança no volume do corpo \Rightarrow igual ao volume de líquido que evapora
- Ponto crítico da secagem \Rightarrow rigidez do corpo é maior que a força de sucção (capilaridade) \Rightarrow retração para

Como os corpos cerâmicos, antes da queima, são muito frágeis, essa etapa é a que requer maior cuidado. Quando o conteúdo de água é heterogêneo ao longo da peça em uma secagem não uniforme, tensões são geradas em uma retração diferencial. Se essas tensões forem maiores que a resistência do corpo, trincas podem ser formadas. A tensão máxima de secagem depende da permeabilidade. À medida que o corpo retrai, a permeabilidade vai diminuindo. Consequentemente, no ponto de máxima retração ocorre a maior pressão de capilaridade e a tensão máxima de secagem – daí a denominação "ponto crítico da secagem". Mas as trincas são geradas principalmente por gradientes da pressão de capilaridade. Por conseguinte, a compactação de prensagem/colagem deve ser a mais homogênea possível, caso contrário, defeitos da conformação podem ser revelados neste momento.

Isso nos leva à seguinte indagação:

- Se a pressão de capilaridade controla a retração, mas as distorções/defeitos são consequência do gradiente de pressão internamente ao corpo cerâmico, de que depende o gradiente de pressão?

A magnitude do gradiente de pressão depende da permeabilidade do sólido, da viscosidade do líquido e da taxa de evaporação. A permeabilidade é fruto das etapas anteriores (distribuição de tamanhos de partícula e compactação). A viscosidade do líquido (água) pode ser reduzida pelo aquecimento inicial do item em uma atmosfera saturada, o que apresenta um duplo benefício: facilita o movimento do líquido e aumenta a homogeneidade térmica da peça. Assim sendo, quando a água é removida pela superfície, um gradiente de umidade na saturação não é estabelecido, visto que a água interna, de baixa viscosidade, move-se para fora imediatamente. Isso explica a importância da zona de pré-aquecimento no secador. A evaporação é assim controlada e só iniciará significativamente na zona de retirada da água de retração do secador (Figura 5.11).

A viscosidade é relacionada com a temperatura de acordo com a Equação 5.12. A 20°C a viscosidade da água é 0,01 poise, e a 90°C ela se reduz a 0,0028 poise.

$$\log \eta = -4,56 + \frac{750}{T} \quad (5.12)$$

Onde,

η : viscosidade, [poise ou g/cm.s]

T: temperatura absoluta, [K]

Sabe-se que o aquecimento do item por convecção é limitado pelo coeficiente de transferência de calor da camada limite, como visto na Figura 5.9. Quando a espessura da camada limite é reduzida, aumentando-se a velocidade do ar, aumenta-se o transporte de calor e a taxa de evaporação. Portanto:

- Aumento da velocidade do ar \Rightarrow diminui a espessura da camada limite (aumenta h_c) \Rightarrow aumenta taxa de evaporação.

- Difusão lateral \Rightarrow homogeneiza a umidade próxima à superfície \Rightarrow mantém constante a taxa de evaporação.

Quando o aquecimento é dominado pela convecção, a taxa de evaporação (Re) é dada pela Equação 5.13. Por outro lado, o aquecimento por radiação é relativamente independente da camada limite e do fluxo de ar (Reed, 1995).

$$Re = (h_b(T_A - T_L))/L_E \quad (5.13)$$

Onde,

Re : taxa de evaporação

h_b : coeficiente de transferência de calor da camada limite

$T_A - T_L$: diferença de temperatura na camada limite (topo e superfície)

L_E : calor latente de evaporação (energia para evaporação de 1 Kg de líquido)

Como a temperatura do produto é igual à temperatura de bulbo úmido, a massa de água evaporada por unidade de área \times tempo será (Equação 5.14):

$$Re = K_E(P_w - P_o) \quad (5.14)$$

Onde,

Re : taxa de evaporação

K_E : constante de evaporação (depende das condições do fluxo de ar)

P_w : pressão de vapor do líquido

P_o : pressão parcial do líquido na atmosfera (umidade relativa)

A taxa prática de secagem (R_{CR}) é dada pela Equação 5.15:

$$R_{CR} = (W_1 - W_2)/A.t \quad (5.15)$$

Onde,

W_1 e W_2 : teor de líquido antes e após a secagem;

A : área superficial de evaporação;

t : tempo.

5.4.2 Período de taxa decrescente da secagem

No final da retração, a taxa na curva Perda de peso \times Tempo (Figura 5.12) mostra um significativo decréscimo, já que o líquido na superfície não é mais constante e a evaporação se dá abaixo da superfície. Teoricamente, a taxa de perda de peso deve diminuir com o tempo $t^{1/2}$. A taxa de secagem passa a ser controlada pela difusão interna.

Nessa etapa, é a água de poro que é liberada durante a secagem. O menisco começa a adentrar na porosidade primeiramente nos poros maiores (Figura 5.10), e a taxa de escoamento obedece à Lei de Darcy: o fluxo é proporcional ao inverso da viscosidade do líquido. Um significativo aumento de energia é necessário para remover a água dos interstícios. O aquecimento nessa etapa é mais importante do que o fluxo de ar. Assim:

- Nessa fase, o aquecimento é muito importante para aumentar o fluxo, devido à diminuição da viscosidade da água.
- Uma vez cessada a contração, a água nos poros pode ser removida por uma corrente de ar seco (Van Vlack, 1973).

- Quando a taxa de transporte de líquido é menor que a evaporação, a temperatura da superfície sobe rapidamente até a temperatura de bulbo seco.

O fluxo do líquido ainda persiste mesmo com a entrada de ar na peça e com o desenvolvimento de uma frente de secagem. Não obstante, em um dado momento, o filme líquido fica descontínuo e o mecanismo principal da secagem é a difusão do vapor. Isso marca a passagem da primeira fase para a segunda fase do período de taxa decrescente (passagem de C→D na Figura 5.3). Por conseguinte, é o período em que a temperatura será a mais alta.

A temperatura pode ser elevada porque há menor probabilidade de defeitos. O único cuidado é a pressão interna de vapor, pois, em casos extremos, uma elevação muito rápida de pressão pode causar a explosão da peça. Na Figura 5.12, não há limite exato que demarca a passagem entre o primeiro e o segundo período decrescente da taxa de secagem, exceto que a inclinação dada pela curva passa de linear a parabólica, como mostra a Equação 5.16.

$$y^2 = kDt \quad (5.16)$$

A taxa de secagem (R) será (Equação 5.17):

$$R = dy/dt = \frac{D \cdot (k/2)}{y} \quad (5.17)$$

Onde,

y: variável dependente (espessura da parte seca da peça)

k: constante de proporcionalidade

D: coeficiente de difusão

t: tempo

Na Equação 5.17, a taxa de secagem decresce continuamente à medida que a secagem decorre nesse período. Isso pode ser parcialmente compensado pelo aumento da temperatura, dado que a difusão é termicamente ativada, seguindo a relação de Arrhenius (Equação 5.18).

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (5.18)$$

Onde,

D: coeficiente de difusão

D₀: constante de proporcionalidade

Q: Energia de ativação

R: constante dos gases

T: temperatura absoluta

5.4.3 Operação do secador

A secagem para um único tipo de produto é relativamente simples. O problema é determinar o ciclo ideal de secagem compatível com um grande número de peças, quer dizer, de acordo com a flexibilidade de um padrão moderno de produção, variando-se não só o tipo de produto, mas também a carga do secador, e considerando também as mudanças das condições do tempo meteorológico.

O secador opera em três estágios: pré-aquecimento, remoção da água de retração e remoção da água de

poros. Diferentes concepções podem ser estabelecidas com a recirculação de ar interno, a saída de ar de uma zona e entrada em outra, a entrada de ar ambiente, a exaustão de ar interno, a utilização do ar de exaustão do forno (em alguns casos, podendo ser a única fonte de calor) e o uso de queimadores auxiliares. A manipulação desses parâmetros permite a dosagem da entrada de calor e da entrada/saída de umidade, de maneira a se controlar a temperatura do ar/da peça, a umidade relativa e o ponto de orvalho no secador. A Figura 5.13 mostra o secador túnel com os três estágios de operação e os diferentes modos de controlar o fluxo de ar. Cada indústria otimiza esse processo de acordo com o tipo de produto, a quantidade da produção e sua região geográfica.

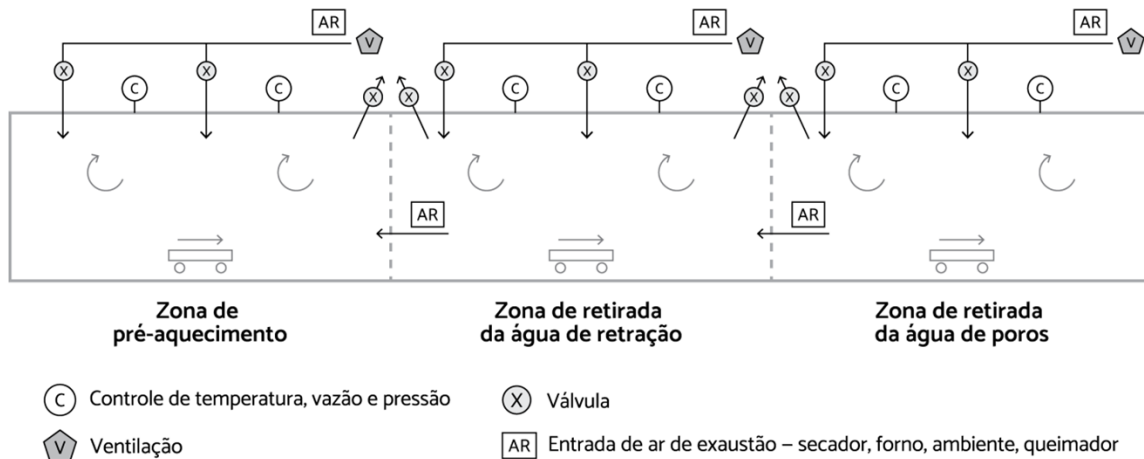


FIGURA 5.13 Secador túnel contracorrente mostrando as diferentes zonas de secagem e possíveis níveis de controle.

O pré-aquecimento é feito normalmente com aquecimento gradual em uma atmosfera saturada. A simples recirculação do ar de exaustão do próprio secador pode ser insuficiente para controlar a temperatura e mantê-la abaixo do ponto de orvalho (e evitar que ocorra condensação), ou seja, a temperatura do ar alcançada deve ser compatível com a temperatura de entrada das peças. Normalmente, um déficit de alguns graus é aceitável ($\sim 3^{\circ}\text{C}$). Do contrário, a condensação vai ocorrer e defeitos são esperados, como trincas, escamação e deformação das peças. Tanto a umidade como o calor são obtidos com o ar da zona de perda de água de retração do secador e com a recirculação do ar do final da zona de pré-aquecimento. Calor adicional pode ser aportado com ar de exaustão do forno e/ou por meio de queimadores. O objetivo dessa primeira zona é o aquecimento uniforme das peças a uma temperatura $\sim 40^{\circ}\text{C}$ para facilitar a saída da água do interior da peça, o que ocorrerá nas próximas etapas. No caso de uma câmara de secagem (como mencionado no prólogo do Item 5.4), a umidade advém das próprias peças e o calor é fornecido gradualmente (em geral, da exaustão do forno de queima).

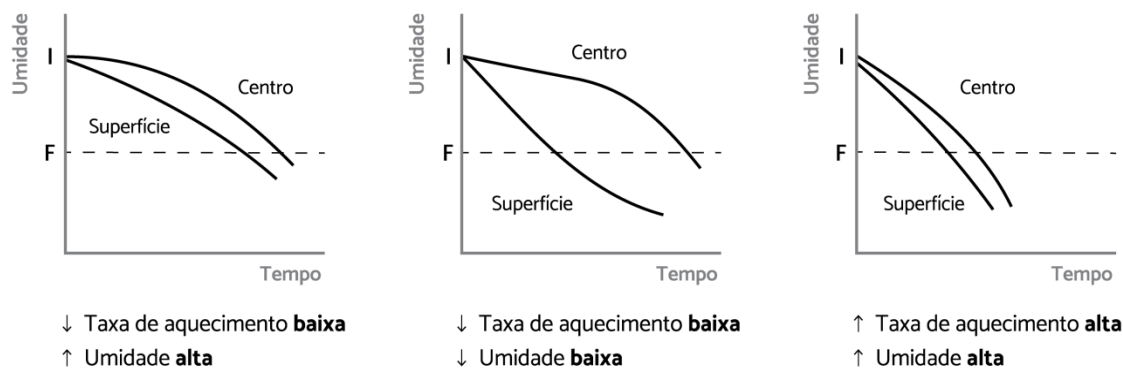
A zona de retirada da água de retração, como dito, requer o máximo de cuidado no controle da taxa de secagem, para evitar danos à peça. Se peças ricas em argila plástica (argilas montmoriloníticas, por exemplo) estão para secar, a umidade relativa do ar pode ser tão alta quanto $\sim 95\%$. O ar aquecido nessa região tem o duplo propósito de aquecer os itens para evaporação da água e de retirar o vapor do secador. Em uma concepção moderna de um secador, há diversas entradas/saídas de ar, o que permite um melhor controle, em cada microrregião, da temperatura da peça e da retirada de vapor. A exaustão final da zona deve ter uma temperatura de bulbo seco de 42 a 49°C e uma umidade relativa de 85 a 95% , o que é um bom parâmetro de controle de eficiência operacional: baixas temperaturas podem significar um excesso de ar, e baixas umidades, por sua vez, indicam que o fluxo de ar está aquém de seu potencial de transporte de água. A recirculação de ar – retirar o ar de uma área e reintroduzi-lo alguns metros à frente – é particularmente importante dentro dessa zona. Ao mesmo tempo, pode-se adicionar ao fluxo de ar circulante um ar quente e/ou úmido, o que facilita bastante o controle do secador. O aumento da velocidade do ar permite a chegada de ar em locais de acesso mais difícil (entre as peças, por exemplo), aumentando também a transferência de calor.

Ao final da retração, as peças entram na zona de retirada da água de poros, onde a temperatura pode ser

consideravelmente aumentada, ocorrendo, na maioria dos secadores, a principal entrada da corrente de ar quente e seco. As peças devem aumentar de temperatura de tal modo a alcançar ~ 150 a $\sim 250^\circ\text{C}$, sendo que os materiais com argilas de difícil secagem precisam das maiores temperaturas para retirada da água de filme. Nessas temperaturas, as peças são consideradas secas, o que pode ser medido por meio de pirômetro ótico, focado na superfície da peça. A temperatura, nessa última região do secador, pode ser controlada pela medição da temperatura de bulbo seco da corrente de ar que entra nessa região, comparando-a com a temperatura medida na corrente de ar de saída do secador. A diferença dessas temperaturas pode ser usada como indicação da utilização de calor por massa de ar, uma vez que a diferença na temperatura de orvalho, entre esses dois pontos, indica a capacidade do ar de retirar a umidade. Adicionalmente, pode-se estabelecer como meta uma dada temperatura na superfície das peças. Unidades de recirculação de ar, neste estágio, proveem uma maior homogeneidade na secagem e aumentam a produtividade.

A operação com vazão constante de ar advindo do forno é ideal e é facilitada quando a carga no secador é mais constante. O uso de vazões de carga variáveis, por sua vez, aumenta a complexidade do controle. A existência de queimadores extras comporta sempre uma maior independência para a operação tanto do secador quanto do forno.

A Figura 5.14 mostra que diferentes condições de secagem podem levar a gradientes de umidade entre a superfície e o centro de uma peça.



Fonte: Baseada em Van Vliack, 1973.

FIGURA 5.14 Secagem de produtos cerâmicos. I: corresponde ao teor inicial de umidade. F: teor final de umidade. A linha tracejada indica o teor de água ao final da contração.

5.4.4 Psicrometria para a caracterização do ar no secador

As propriedades do ar no secador devem ser controladas para obter a máxima eficiência no processo de secagem, quer dizer, maior economia energética, menor tempo e produtos com menos defeitos. As propriedades do ar podem ser avaliadas por meio de softwares ou tradicionalmente pelas cartas psicrométricas. Os principais conceitos e terminologia necessários ao estudo das propriedades psicrométricas são apresentados no Apêndice desse capítulo. A metodologia empregada nos cálculos de secagem é baseada no livro de Brosnan e Robinson (2003).

O diagrama de equilíbrio termodinâmico ar-água fornece informações relevantes sobre as propriedades da mistura desses componentes em relação à temperatura e à pressão. Nele, observa-se o tipo de fase, as quantidades e as proporções entre as fases ar/água/gelo/vapor. Já a carta psicrométrica representa uma seção do diagrama, normalmente à pressão atmosférica, abrangendo somente as fases ar e vapor, incluindo apenas a condição de contorno ou linha de saturação, a partir da qual ocorre a condensação do vapor de água.

Em uma carta psicrométrica, como se observa na Figura 5.15, a quantidade das fases é conhecida por:

- Teor de umidade (U): linhas horizontais, leitura na ordenada à direita;
- Umidade relativa (UR): linhas curvas, leitura na abcissa superior;
- Volume específico da mistura (Vesp): linhas inclinadas esparsas, leitura nos números logo acima da

abscissa.

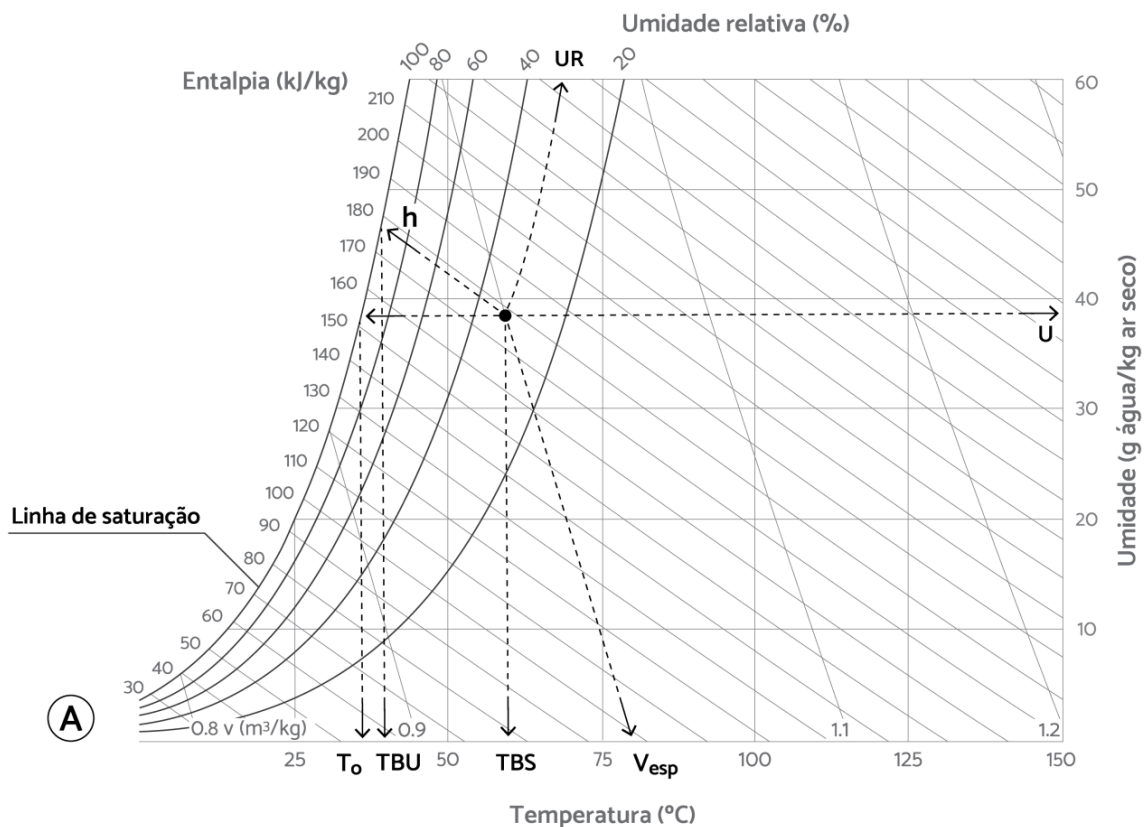
As temperaturas são conhecidas por:

- Temperatura de bulbo seco (TBS): linhas verticais, leitura na abscissa;
- Temperatura de bulbo úmido (TBU): seguindo em paralelo às linhas de 45° de inclinação até a saturação e leitura na abscissa abaixo;
- Temperatura de orvalho (T_o): seguindo em paralelo a uma linha horizontal até a saturação e leitura na abscissa abaixo.

Como a mistura possui uma quantidade de calor (temperatura) e uma quantidade de vapor, pode-se conhecer:

- Quantidade de entalpia (h): seguindo em paralelo a uma linha de 45° de inclinação até a saturação e leitura direta nos números na curva de saturação.

Muitas vezes, encontram-se disponíveis somente as cartas no sistema inglês de unidades (Figura 5.15B), o que não muda a interpretação, sendo a conversão de unidades facilmente encontrada em diversos *websites*.



T_o – temperatura de orvalho. ~36,1 °C	h – entalpia. ~178 kJ/kg
TBU – temperatura bulbo úmido. ~39,6 °C	U – umidade. ~38,5 g/kg
TBS – temperatura bulbo seco. ~59,7 °C	UR – umidade relativa. ~32%
V_{esp} – volume específico. 1 m ³ /kg	

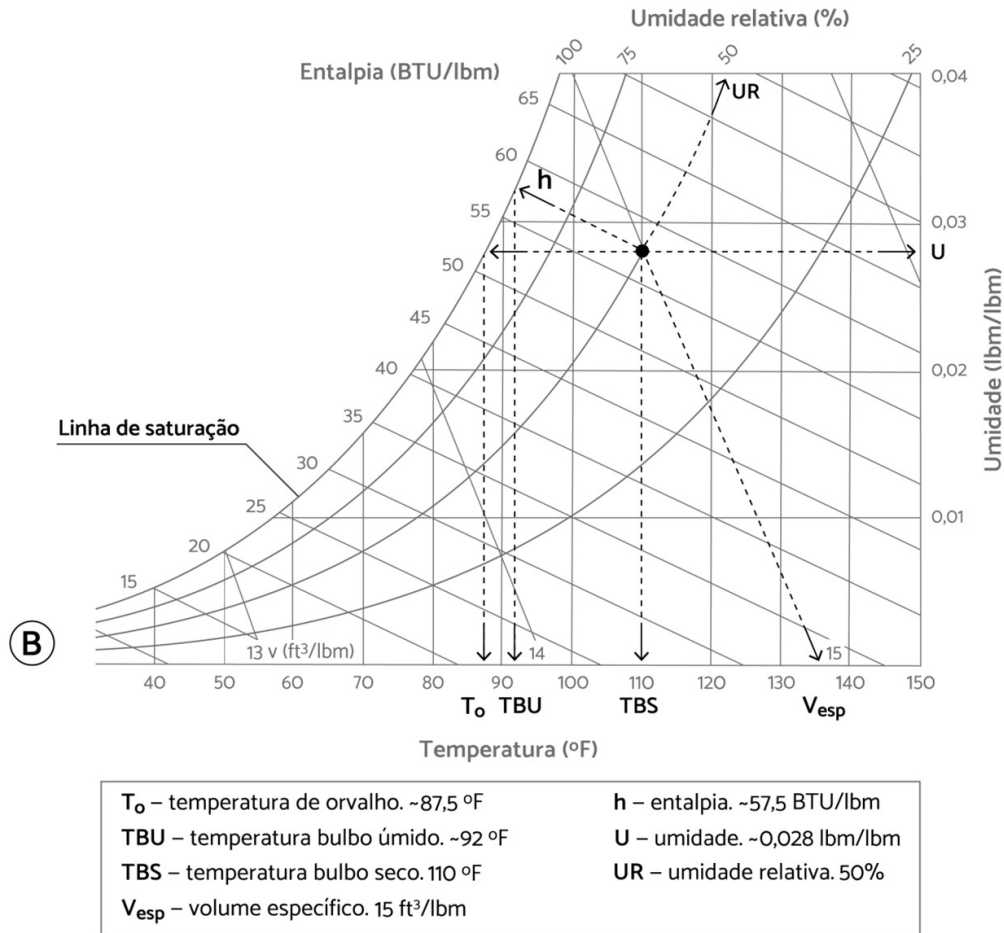


FIGURA 5.15 Representação esquemática da leitura das propriedades psicrométricas da mistura ar-vapor (valores aproximados). A) Unidades SI. B) Unidades no sistema inglês.

Como exemplificado na Figura 5.16, deve-se fazer a interpolação, a fim de obter uma maior precisão. Observe-se que o valor encontrado para temperatura de orvalho foi de 87,5 °F, o qual é mais preciso em relação a uma aproximação visual na Figura 5.15B, que poderia se situar entre 87 e 89 °F.

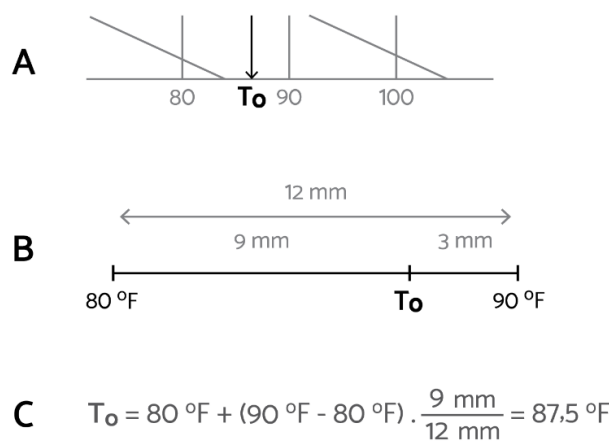


FIGURA 5.16 Representação do cálculo da temperatura de orvalho (T_o) por interpolação. A: posição de T_o conforme a ilustração na Figura 15B. B: medição por régua das distâncias entre pontos. C: cálculo de interpolação.

A Figura 5.17 mostra os principais processos que ocorrem na secagem, calculáveis em uma carta psicrométrica, considerando-se todos eles como transformações adiabáticas.

Qualquer mudança na linha horizontal representa uma transformação que envolve apenas o calor sensível, já que o conteúdo de umidade não se altera: de B → A (resfriamento) e de B → C (aquecimento) – não há alteração na temperatura de orvalho.

Uma mudança isotérmica é representada por uma variação vertical: de G → F (desumidificação) e de G → H (umidificação) – altera-se somente o conteúdo de calor latente.

As variações nas linhas de 45° de inclinação são isoentálpicas: de D → C (desumidificação e aquecimento) e de D → E (umidificação e resfriamento). Se as propriedades do ar forem alteradas e se essa mudança corresponder a uma linha de inclinação diferente de 45°, ocorrerá uma variação de entalpia (como de E para i).

No ponto i, em cima da linha de saturação: UR = 100% e TBS = TBU = To.

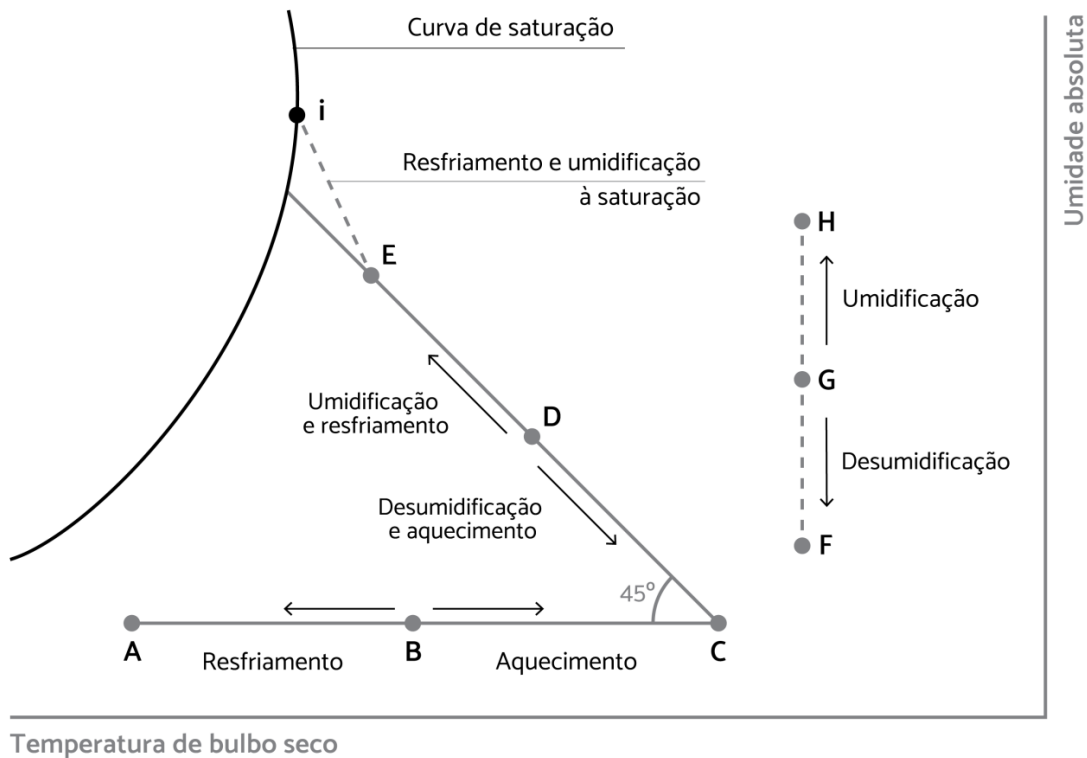


FIGURA 5.17 Processos de transformação do ar de secagem representados esquematicamente em uma carta psicrométrica.

Ao misturarmos duas correntes de ar, avaliando-se, por exemplo, o volume (ou peso) em C e o volume (ou peso) em E (Figura 5.17), é possível obter as propriedades do "ar resultante". Para o cálculo, apreciam-se as distâncias X e Y do ponto resultante:

- V1: volume do ar no ponto C
- V2: volume do ar no ponto E
- d: comprimento da intersecção entre C e E

$$X = \frac{V1 \cdot d}{V1 + V2} ; \text{distância do ponto C ao ponto resultante}$$

$$Y = \frac{V2 \cdot d}{V1 + V2} ; \text{distância do ponto E ao ponto resultante}$$

Para cada seção do secador, como mostrado na Figura 5.13, pode-se estimar a eficiência térmica do ar no secador, baseando-se nas propriedades das correntes do ar de entrada e do ar de saída. Na Figura 5.18, mostra-se

uma representação da quantificação da entalpia em diferentes regiões do secador contínuo. A diferença entre a entalpia do ar quente de alimentação do secador e da entalpia do ar atmosférico representa a quantidade de calor sensível necessária ao aquecimento do ar (Figura 5.18 A → B). A diferença entre o ar quente de entrada e o ar de exaustão (Figura 5.18 B → C) corresponde a “perda do secador”. Significa, portanto, a transferência de calor para o aquecimento da peça e a evaporação de sua umidade, de modo que o fluxo de ar perde calor sensível com a diminuição de sua temperatura, mas ganha em calor latente com o aumento da quantidade de vapor. É claro que ocorrendo a secagem, o balanço de calor é negativo. Por fim, a diferença de entalpia entre o ar de exaustão e o ar atmosférico é denominada “perda de chaminé” (Figura 5.18 C → D).

A perda de chaminé corresponde a uma maior temperatura e maior quantidade de vapor na exaustão do que no ar atmosférico. A temperatura e a quantidade de calor sempre serão maiores na exaustão, mesmo que o secador opere com 100% de eficiência – nesse caso, a quantidade de umidade no ar de exaustão seria a máxima que o ar poderia comportar, quer dizer, o ar chegaria à saturação. Na prática, entretanto, não se consegue atingir a condição de saturação, e o ar de saída não carrega toda umidade que poderia.

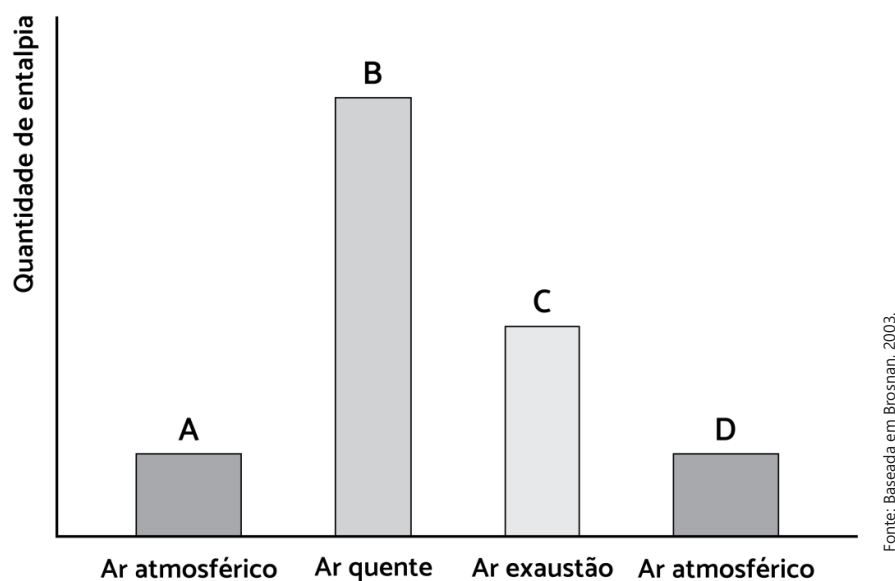


FIGURA 5.18 Quantidade de entalpia nas correntes de ar de entrada ou de saída do secador.

A Figura 5.19 mostra esquematicamente como quantificar as variações das propriedades do ar de entrada/saída do secador, em uma representação na carta psicrométrica, complementando a ilustração do exemplo anterior (Figura 5.18). Inicialmente, o ar atmosférico deve ser aquecido, mantendo-se na mesma umidade, até chegar à condição de ar quente de alimentação do secador (Figura 5.19 A → B). Essa passagem representa a quantidade de calor sensível necessária ao aquecimento do ar, com um incremento de entalpia considerável, como abordado na Figura 5.18 (A → B). Durante a secagem, o ar quente perde temperatura e ganha umidade (vapor), chegando à condição de ar de exaustão. No secador operando com 100% de eficiência, ou seja, o ar atinge a quantidade máxima de umidade (saturação), chega-se ao ponto C' na Figura 5.19.

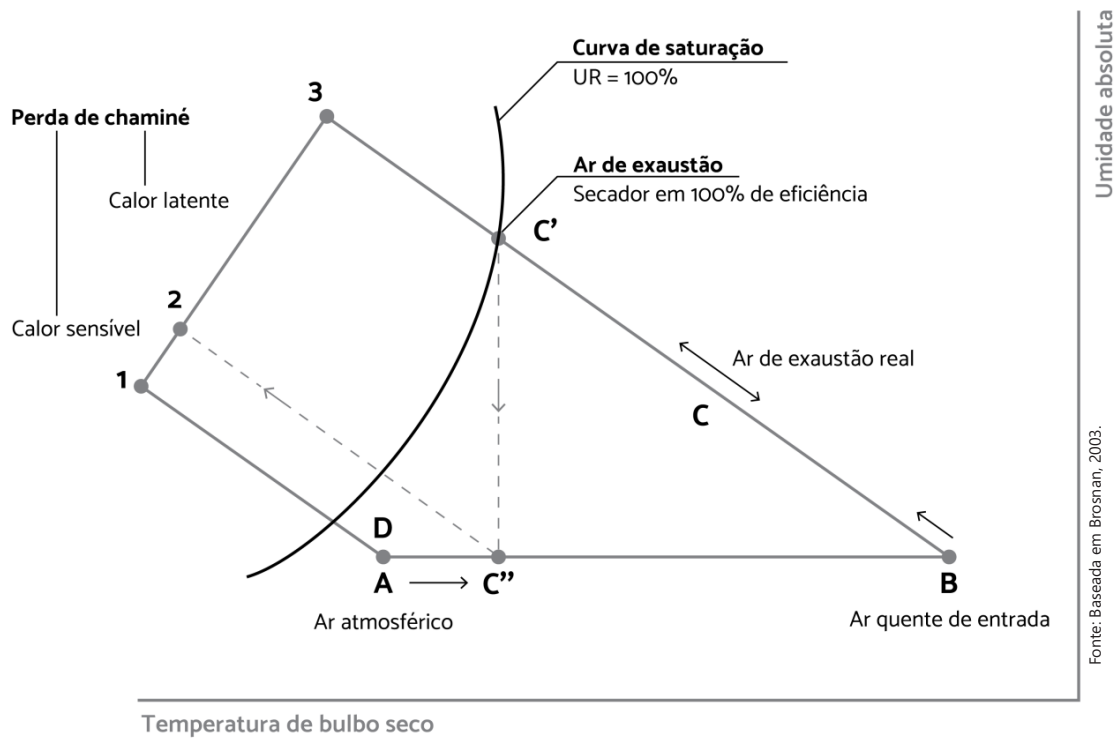


FIGURA 5.19 Representação da variação das propriedades do ar em um secador em um esboço de uma carta psicrométrica. Secador em 100% de eficiência.

A diferença de entalpia (representada entre C-D na Figura 5.18) em relação ao ar atmosférico (ponto D na Figura 5.19), deve-se à quantidade de vapor (calor latente, componente vertical, $C' \rightarrow C''$ na Figura 5.19) e à diferença de temperatura (calor sensível, componente horizontal, $C'' \rightarrow D$ na Figura 5.19). O ponto D, com obviedade, apresenta as mesmas propriedades do ponto A (ar atmosférico inicial). A quantificação da variação da entalpia entre $C' \rightarrow C'' \rightarrow D$ pode ser agora medida na carta psicrométrica e corresponde à diferença de entalpia entre os pontos 1 e 3, sendo denominada "perda de chaminé", como citado anteriormente. Nessa, a quantidade de calor sensível correspondente à diferença de entalpia entre os pontos 1-2, e a quantidade de calor latente corresponde à diferença de entalpia entre os pontos 2-3 (Figura 5.19).

De acordo com Brosnan (2003), a diferença entre a condição real (veremos a seguir) e a condição em que o secador opera com 100% de eficiência (descrito anteriormente) permite o cálculo da eficiência do ar do secador (Equação 5.19).

$$\text{Eficiência do ar do secador} = \frac{\text{Calor latente real}}{\text{Calor latente com secador em 100\% de eficiência}} \cdot 100 \quad (5.19)$$

A Figura 5.20 mostra a representação gráfica para o cálculo da eficiência do ar do secador, considerando-se o calor latente real. Nessa figura, a linha tracejada (vertical) entre os pontos C \rightarrow E, corresponde à diferença de calor latente entre o ar de exaustão real (ponto C) e o ar no ponto E (o qual possui mesmo conteúdo de calor latente que o ar atmosférico, ponto A), e a diferença de entalpia pode ser calculada entre os pontos 4 e 3 (valores encontrados na curva de saturação). Já o valor da diferença de entalpia entre E e C'' (leitura das entalpias dos pontos 4 e 2) corresponde a um valor de calor latente potencialmente perdido, ou simplesmente, não aproveitável. Notar que a diferença entre E e D (leitura de entalpia entre 4 e 1) significa a quantidade de calor sensível entre os dois pontos, porque o teor de umidade é o mesmo.

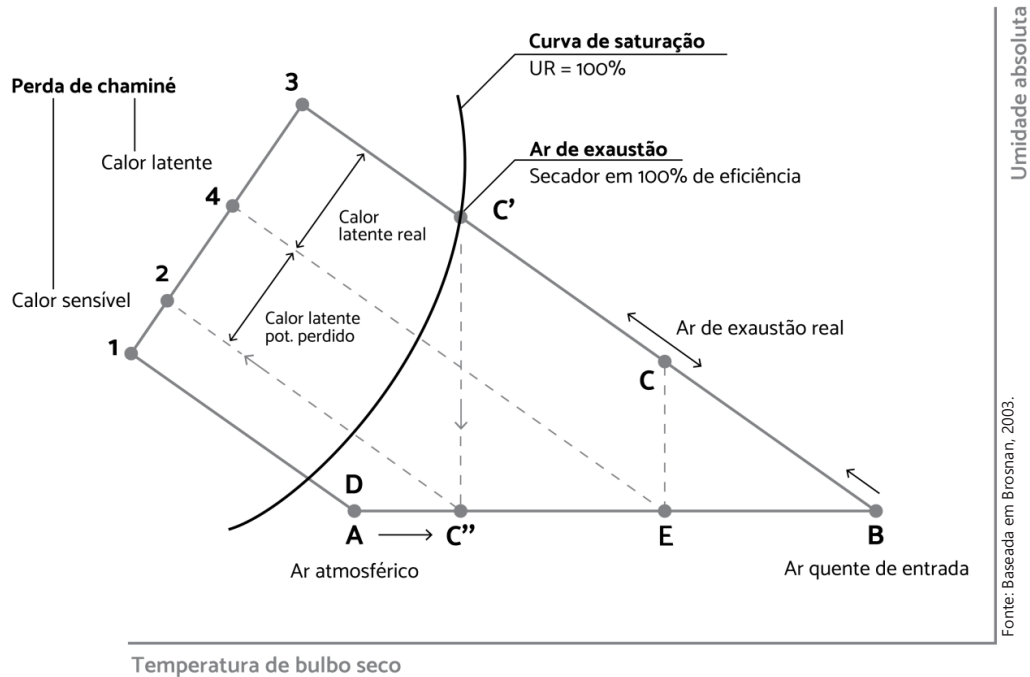


FIGURA 5.20 Representação da variação das propriedades do ar em um secador em um esboço de uma carta psicrométrica. Diferença entre o secador em 100% de eficiência e operando em condição real.

Apresentaremos por meio da Figura 5.21 um exemplo numérico, utilizando a carta psicrométrica em SI. Nessa figura:

- Ponto 1: ar atmosférico;
- Ponto 2: ar aquecido de alimentação;
- Ponto 3: ar de exaustão;
- Demais pontos: são projeções para os cálculos.

Os valores na Tabela 5.2 são aproximados e arredondados para facilitar a visualização.

TABELA 5.2 Pontos da Figura 5.21. Valores considerados por kg de ar seco.

Pontos	TBS (°C)	U (g/kg)	h (kJ/kg)
1 Ar atmosférico	25	12	72
2 Ar aquecido	150	12	204
3 Ar de exaustão	50	32	150
4	50	12	98
5	28	22	98
6	36	38	150
7	36	12	84
8	20	17	84

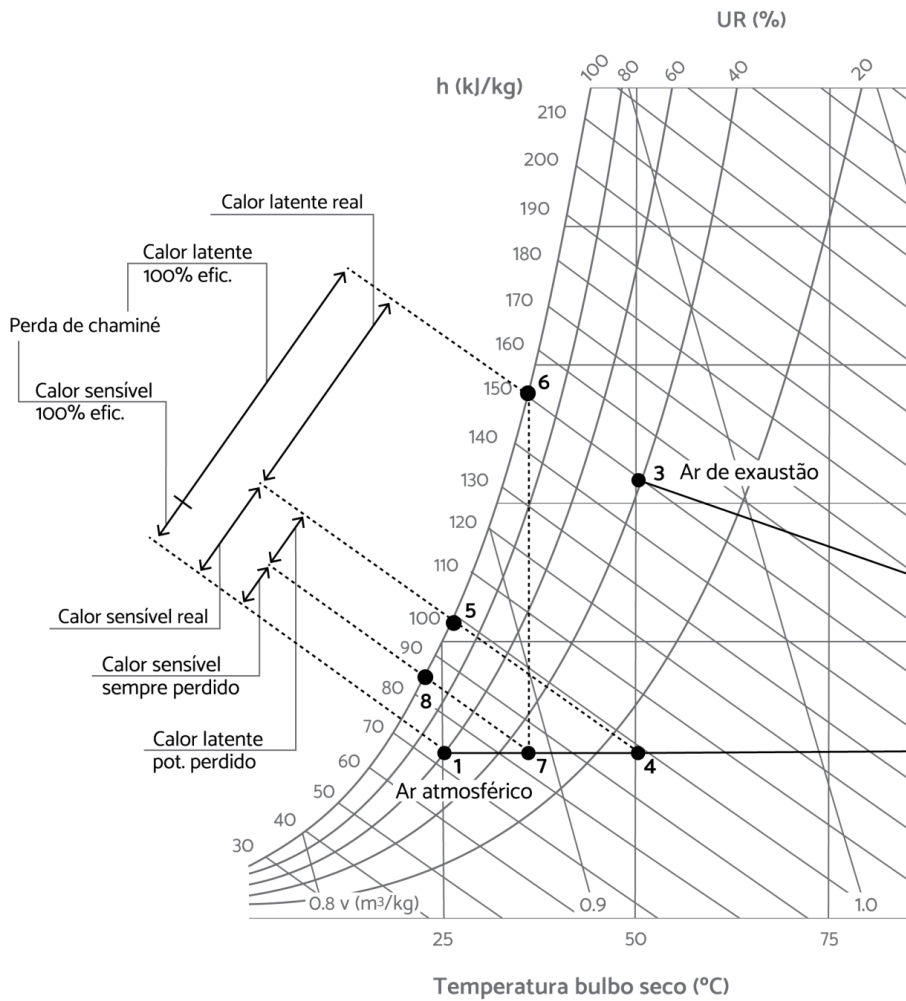
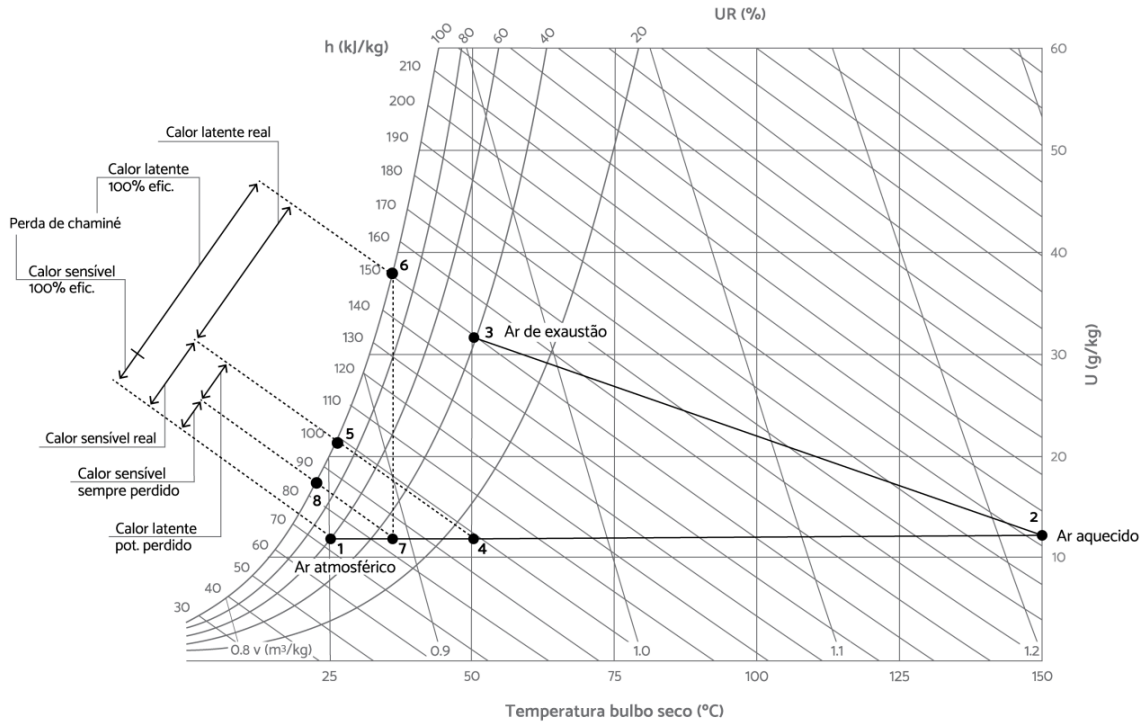


FIGURA 5.21 Carta psicrométrica completa e área ampliada para cálculos (não aparece o ponto 2).

a. Perda do secador.

Entalpia do ar aquecido - entalpia do ar exaustão = ponto 2 – ponto 3 = 54 kJ/kg

b. Calor latente, calor sensível e perda de chaminé para secador operando com 100% de eficiência.

Calor latente (100% eficiência) = h ponto 6 – h ponto 7 = 66 kJ/kg

Calor sensível (100% eficiência) = h ponto 7 – h ponto 1 = 12 kJ/kg

Perda de chaminé = h ponto 6 – h ponto 1 = 78 kJ/kg [= Calor latente (100% eficiência) + Calor sensível (100% eficiência)]

c. Calor latente, calor sensível, perda de chaminé, calor latente potencial perdido e calor sensível sempre perdido para o secador operando em condição real.

Calor latente (real) = h ponto 3 – h ponto 4 = 52 kJ/kg

Calor sensível (real) = h ponto 4 – h ponto 1 = 26 kJ/kg

Perda de chaminé = h ponto 3 – h ponto 1 = 78 kJ/kg

Calor latente potencial perdido (como dito, é perdido na forma de calor sensível, ou seja, parte do ar que foi aquecido, mas não chegou à saturação) = h ponto 4 – h ponto 7 = 14 kJ/kg

Calor sensível sempre perdido (deve ser igual ao calor sensível do secador operando a 100% de eficiência) = h ponto 7 – h ponto 1 = 12 kJ/kg

d. Eficiência do ar do secador

Eficiência do ar do secador = $100 \times (\text{Calor latente real} / \text{Calor latente } 100\% \text{ efic.}) = 100 \cdot 52/66 = 78,8\%$

5.4.5 Secagem dos moldes de gesso

Os moldes da colagem, como citado anteriormente (Item 5.4), são secos lentamente dentro do ambiente industrial ou com o controle de temperatura e umidade, como em uma sala ou “câmara” de secagem.

Os pratos e itens planos (advindos da conformação plástica) passam por toda a secagem acoplados a seus moldes de conformação. As peças vazadas produzidas por torneamento (*roller*) são secas sobre os moldes até a perda de água de retração e depois são desmoldadas para a colocação das asas. Assim, nesse último caso, os moldes são secos separadamente das peças.

Na secagem dos moldes, é importante que a temperatura (deles) não ultrapasse o limite de 45°C para evitar a calcinação do gesso e, em alguns casos, a formação de danos/trincas. Em Rado (1988), há as seguintes recomendações:

- Uma temperatura de secagem de até 105°C é possível se os moldes tiverem de 5 a 20% de umidade livre;
- Os moldes secos não podem ser submetidos a mais de 45°C;
- A temperatura na saída do secador não pode superar 37°C;
- Os moldes aquecidos não podem ser sujeitos a um fluxo de ar frio;
- A umidade relativa deve ser > 10% em toda secagem;
- Um fluxo rápido do ar de circulação é mais importante que o uso de altas temperaturas.

5.5 AS ORIGENS DAS DISTORÇÕES E OS DEFEITOS DE SECAGEM

Inicialmente, é preciso ponderar que muitos dos defeitos ditos de “secagem”, na verdade, são oriundos de

etapas anteriores, como as de seleção das matérias-primas, procedimentos de mistura, conformação e, até mesmo, a do *design* escolhido do produto.

Defeitos podem ser gerados na secagem se a batelada contiver uma granulometria muito variada, de tal modo que as partículas grandes e pesadas sedimentem durante a colagem ou segreguem na extrusão. As partículas grandes concentradas em determinada região da peça podem causar uma deformação localizada, ainda que a secagem seja uniforme. Alguns procedimentos merecem atenção redobrada:

- A suspensão para colagem deve ser projetada de forma que fique estável, impedindo que as partículas sedimentem no molde;
- A prensagem não pode proceder de modo irregular – por preenchimento não uniforme do molde ou problemas na prensa hidráulica;
- Na extrusão, a matriz deve estar centrada de acordo com a rosca, e a extrusora deve estar bem equilibrada para evitar a formação de tensões residuais;
- Deve-se cuidar a falta de homogeneização na mistura de matérias-primas;
- A moagem e/ou a desaglomeração devem ser eficientes, produzindo partículas finas e desaglomeradas.

Os problemas de secagem ocorrem principalmente se o processo for muito rápido, retirando-se a água na parte externa das peças, mas deixando gradientes de umidade em regiões de diferentes espessuras da peça. Normalmente, isso resultará em um produto disforme. Somente após o término da fase de “perda de água de retração”, que ocorre com a saída de cerca de 50% da água de conformação, atingindo-se o ponto crítico de secagem, é que o ciclo de secagem pode ser acelerado.

Uma expressão muito conhecida, dentro da indústria, diz que a argila plástica tem “memória” após a conformação. As partículas lamelares de argila alinham-se no amoldamento. Se o produto conformado sofrer algum impacto no estado plástico, o “tecido argiloso” será perturbado em uma escala microscópica. Não é possível corrigir ou recondicionar a peça, pois ela vai “querer” voltar ao formato antigo e pode distorcer durante a secagem.

A “memória” de argilas não é a única causa das distorções de peças cerâmicas. Sabe-se que o gradiente da pressão capilar que depende da permeabilidade, da viscosidade do líquido e da taxa de evaporação – determina a magnitude das tensões que levam à retração do produto e pode ser responsável pelas distorções e trincas. Portanto, a pressão capilar é uma consequência da microestrutura da peça, mas a taxa de secagem e o aquecimento determinam se a pressão será mais ou menos desigual entre a superfície e o centro da peça, ou em diferentes pontos ou regiões da peça.

Controle da tensão de secagem: a pressão no líquido exerce uma tensão compressiva no sólido. Assim, um gradiente de pressão pode levar a um gradiente de retração. As tensões de secagem são análogas às tensões produzidas por gradientes de temperatura em uma peça durante a queima, já que diferenças de temperatura determinam diferenças de retração e de densificação. As pressões capilares não vão causar dano à peça, desde que sejam uniformes, de maneira que a rede sólida sofra uma compressão hidrostática constante. No entanto, altas taxas de evaporação são perigosas durante a perda de água de retração, pois, invariavelmente, favorecem o aumento do gradiente de pressão na superfície de secagem do corpo.

A pressão capilar será menor se a viscosidade do líquido for menor, de modo que o fluxo interno é facilitado. Assim, durante a fase de aquecimento inicial, uma elevada umidade garante que a taxa de evaporação seja baixa enquanto o líquido é aquecido, o que reduz a tensão de secagem. O aumento da porosidade (permeabilidade) por meio de partículas mais grosseiras reduz igualmente a tensão. No entanto, o aumento do tamanho de poro é limitado, pois, como é esperado, poros grandes são mais difíceis de serem removidos na queima. Em síntese, tem-se:

- O gradiente de pressão no líquido pode gerar distorções no item durante a secagem;
- O aumento do tamanho médio de partículas propicia capilares de maior diâmetro, reduzindo a tensão de secagem;

- A tensão de secagem é proporcional à viscosidade do líquido, à espessura da peça e à taxa de evaporação, e inversamente proporcional à permeabilidade do corpo.

A permeabilidade decresce com a retração do corpo à medida que a secagem procede, de tal modo que a taxa de evaporação será maior no início da secagem e no período de retração, diminuindo até que o raio de poro alcance o valor mínimo. Mas a presença de partículas grandes, como o chamote, ou o aumento da proporção de materiais não plásticos sempre vai reduzir a retração, garantindo uma maior taxa de secagem.

Não se pode, do mesmo modo, ignorar o efeito de fatores externos, como a deformação gravitacional de corpos grandes, a fricção com as superfícies do suporte, que inibe as deformações do corpo em secagem, os gradientes de temperatura e a evaporação não uniforme devido ao formato do corpo ou devido ao fluxo desigual do ar no secador (Scherer, 1996).

Os defeitos podem se originar também devido à difusão de coloides até a superfície da peça, produzindo uma região ou uma espécie de "casca" de diferentes propriedades, podendo alterar significativamente a permeabilidade da superfície. A produção de uma pressão interna de vapor devido à volatilização muito rápida da água e à permeabilidade insuficiente na rede de poros é exemplo de outra causa de defeitos (Reed, 1995).

Controle da retração: a retração depende principalmente da microestrutura da peça verde, especificamente do tamanho de poro, o qual controla a pressão capilar. Uma maior pressão capilar, gerada por poros menores, resulta em maior retração. Poros menores são gerados por partículas menores ou por uma ampla distribuição de tamanhos de partículas, de maneira que as partículas menores preenchem os espaços vazios entre as partículas maiores, gerando poros cada vez menores. A retração também é afetada pela tensão superficial do líquido, de modo que a redução da tensão superficial pelo uso de surfactantes ou, simplesmente, pelo aumento de temperatura reduz essa tensão. Portanto:

- A retração pode ser reduzida pelo uso de surfactantes, mas quanto menos o corpo retrair na secagem, mais irá retrair na queima;
- A diminuição do teor de água de conformação sempre reduz a retração.

Outro fator importante, no controle da retração das peças na secagem, é a rigidez da rede de partículas sólidas, que depende da natureza dos contatos entre as partículas, ou seja, da quantidade, forma e distribuição de tamanho das partículas não plásticas.

No Capítulo 9 (Item 9.5.1 – Defeitos Devido à Secagem), foram descritos os principais tipos de defeitos nas louças advindos da secagem.

5.6 TIPOS DE SECADORES

Os secadores podem ser classificados de acordo com diferentes critérios. Por exemplo, pode-se separá-los em secagem natural ou forçada; entre secadores contínuos ou em bateladas; pela fonte de calor, entre secadores por convecção (fluxo de ar) ou por radiação (a condução está sempre presente, mas não é a fonte principal de calor). Tem-se:

- Secagem natural ou forçada;
- Secador contínuo ou em batelada;
- Secador por fluxo de ar: aquecimento por queimador à gás, elétrico e/ou recirculação da exaustão do forno;
- Secador por radiação: infravermelho, micro-ondas e radiofrequência;
- Secagem sem ar.

Os secadores por fluxo de ar incluem os que utilizam o reaproveitamento do ar de exaustão do forno de queima, o ar aquecido em fornalhas, o aquecimento elétrico e o uso de queimadores – muitas vezes, utiliza-se a mistura de duas ou mais fontes concomitantemente ou alternadamente. Dentre os secadores por radiação, é possível ainda dividi-los em secagem por micro-ondas, radiofrequência e por raios infravermelhos. Em alguns casos, a secagem pode ser completada em uma segunda fase por uma corrente de ar aquecido. O uso de radiofrequência e micro-ondas apresenta bom potencial para utilização em louças, mas seus custos ainda não são atrativos.

A secagem por vapor superaquecido em uma câmara pressurizada não utiliza fluxo de ar para retirada da umidade do secador e, por isso, é chamada secagem sem ar (*airless drying*). Ela garante que todo produto esteja em uma temperatura uniforme até alcançar a temperatura desejada, de modo que a secagem se dá em todo o volume, ao invés de ser principalmente a partir de superfície, como ocorre na secagem tradicional. Os secadores por vapor superaquecido operam em batelada, mas já começam a ser desenvolvidos sistemas semicontínuos (Brosnan, 2003). O uso da secagem sem ar pode reduzir o consumo de energia em até 80% e também melhorar a qualidade das peças (Köhler, 2009).

As louças de mesas, após a conformação, apresentam uma grande variação de formatos, tamanhos e conteúdo de água residual. O teor de água depende do tipo de conformação escolhida, seja por colagem, moldagem plástica (torneamento) ou prensagem do pó atomizado. O secador túnel é utilizado para a secagem de todos os tipos de produtos, mas as empresas podem optar por ter uma rota específica de secagem para cada tipo de produto. A secagem em batelada utiliza câmaras de secagem, sendo normalmente indicada para empresas de menor porte ou para secagem de produtos delicados. Os tipos mais comuns são os secadores contínuos, sejam verticais, horizontais ou circulares, os quais utilizam suportes ou prateleiras giratórias. Os carros em trilhos são mais utilizados em secadores túnel.

Na Figura 5.22 observa-se um secador contínuo com prateleiras giratórias. Os pratos úmidos sobre os moldes de gesso vêm diretamente do *roller*. Em um secador circular, o carregamento (pratos úmidos) e o descarregamento (pratos secos) ocorrem no mesmo ponto, ambos feitos manualmente, como se observa na Figura 5.23.



FIGURA 5.22 Secador contínuo. Pratos úmidos nos moldes de gesso são carregados nas prateleiras perfuradas.



FIGURA 5.23 Secador contínuo circular mostrando os pratos úmidos nos moldes de gesso.

Os secadores contínuos comumente operam com a circulação de ar para o aquecimento dos itens. Não obstante, encontra-se também a utilização do aquecimento por outro mecanismo, como por raios infravermelhos, empregando-se, normalmente, lâmpadas especiais. Outra variante no aprimoramento desses secadores foi a utilização de jatos de ar (*jet drying*) diretamente em cima das peças, propiciando um ganho significativo de energia e uma expressiva redução do tempo de secagem (Figura 5.24). Isso ocorre porque o jato de ar permite um aquecimento bem focado na peça, sem aumentar a temperatura do molde, mantendo-a abaixo de 45°C.

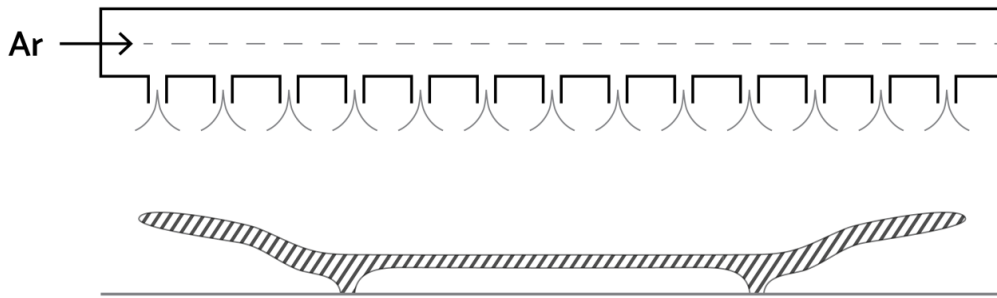


FIGURA 5.24 Secagem de um prato por jato de ar.

5.6.1 Automação no controle dos secadores

As modificações e transformações que vêm sendo aplicadas aos secadores nos últimos anos têm buscado melhorar o desempenho energético, o controle da operação e a conformidade com as novas diretrizes ambientais. Os secadores modernos oferecem várias opções de recirculação de ar e uma maior eficiência do aproveitamento do ar de resfriamento das peças secas. Além disso, houve uma evolução na utilização do ar de exaustão dos fornos e das demais instalações que geram gases quentes na fábrica. Os diversos tipos de secadores permitem também um *lay out* de manufatura mais inteligente, o que resulta em menores perdas térmicas e menor perda de carga do fluxo, de modo que ventiladores menos potentes e com menor consumo elétrico podem ser utilizados. Outro aspecto que melhorou muito foi a homogeneidade térmica alcançada dentro do secador. Assim, as peças são secas com menores diferenças de temperaturas entre as faces e com menor gradiente térmico entre peças, garantido que cheguem com propriedades uniformes ao forno. Cada zona do secador tem seu próprio sistema de regulação da unidade, o qual é totalmente independente da condição termohigrométrica de outro setor (Sacmi, 2021).

O secador pode estar em linha de operação (*in line*) com o forno ou pode estar separado do forno. No primeiro caso, seus comandos são incluídos no sistema de controle do forno, mas em ambos casos, o secador é operado por um ou mais painéis de controle (Figura 5.25A) os quais apresentam a temperatura, a velocidade e a umidade de cada seção, entre outros. Qualquer alteração dos dados, fora do programado, é informada por mensagens e alarmes. Os secadores mais modernos são equipados com monitores ligados ao CLP (Controlador Lógico Programável), de modo que o operador pode selecionar automaticamente os parâmetros de operação, como temperatura e tempo de duração de cada ciclo, e também as etapas de carga e descarga (Figura 5.25B). O carregamento do secador pode ser feito de modo sincronizado com o funcionamento das prensas, ou ajustado à velocidade das correias, ou seja, diversas "receitas" operacionais podem ser escolhidas. Os dados de produção e consumo são mostrados continuamente (Sacmi, 2021).

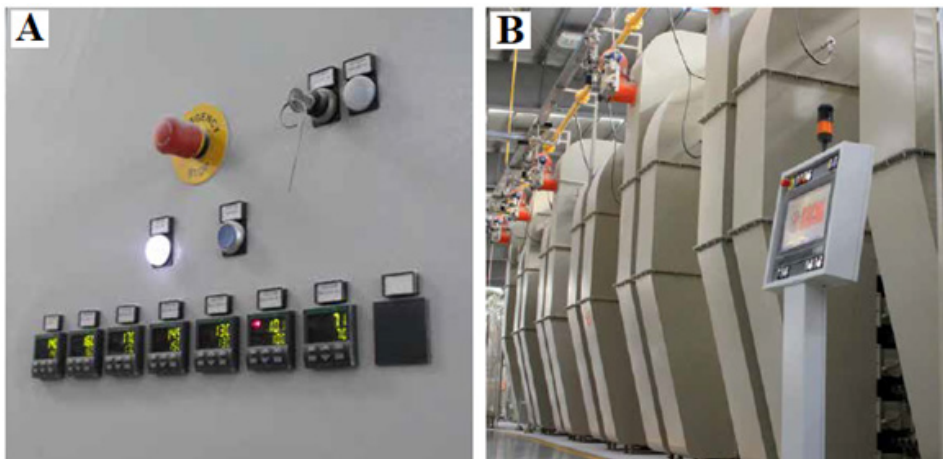


FIGURA 5.25 Sistema de controle em um secador. A) Painel. B) Monitor.

5.7 APÊNDICE - DEFINIÇÕES E TERMINOLOGIA UTILIZADA NA SECAGEM

Em um recipiente fechado parcialmente preenchido por água, a evaporação estabelece uma pressão de vapor acima do líquido. A pressão aumenta com o incremento de temperatura do líquido e depende ainda do raio da curvatura do menisco na interface ar-água – o termo “pressão” se refere à pressão exercida na evaporação, sobre as paredes do recipiente. É chamada “pressão de vapor de saturação” em uma determinada temperatura em que a pressão de vapor se torna constante; neste ponto não é possível continuar a evaporação do líquido. Para cada aumento de temperatura, a pressão de saturação aumenta até o valor máximo em 100°C e 1 atm. Abaixo do ponto de ebulição da água, a taxa de evaporação depende diretamente da temperatura e da área de superfície, e é inversamente proporcional à umidade absoluta. Acima do ponto de ebulição, a taxa de evaporação depende da taxa em que o calor é fornecido, sendo independente da umidade absoluta.

A evaporação é um processo de resfriamento, já que envolve a perda de moléculas de maior energia cinética. O resfriamento pode ser medido pela diferença de temperatura entre os termômetros de bulbo seco e de bulbo úmido, em um fluxo de ar, uma vez que a evaporação no bulbo úmido “rouba” calor do sistema, diminuindo sua temperatura. Portanto, na secagem de uma peça úmida, para manter a temperatura constante (condição isotérmica) é preciso fornecer calor ao sistema.

A terminologia utilizada na secagem cerâmica é comum a todos os tipos de secagem, seja na indústria dos inorgânicos ou na produção de alimentos. Vamos recordar brevemente esses conceitos.

- a) Ar seco: é o ar atmosférico livre de umidade e contaminantes. Sua composição aproximada é de 78% N₂ e 21% O₂ com 1% de mistura de outros gases.
- b) Umidade absoluta ou conteúdo de umidade (U): É a razão do peso do vapor d'água pelo peso de ar seco, em um dado volume de ar, ou seja, é a quantidade em kg de água por kg de ar seco. Normalmente, é medida por meio da pressão total e pressão de vapor.

$$U = 0,621945 P_v \times (P - P_v) \quad (5.20)$$

Onde,

U: conteúdo de umidade, [kg água/kg ar seco]

P_v: pressão parcial do vapor d'água, [Pa]

P: pressão total da mistura, [Pa]

* o valor numérico 0,621945 é o fator de correção para as unidades escolhidas.

Em uma mistura de ar e vapor d'água, a pressão total será a soma da pressão parcial do vapor d'água (exercida pelas moléculas de vapor) e da pressão parcial do ar seco.

$$P = P_v + P_{ar} \quad (5.21)$$

Considera-se a lei dos gases ideais na mistura ar-vapor (Equação 5.22):

$$P = \frac{n_v RT}{V} + \frac{n_{ar} RT}{V} \quad (5.22)$$

Onde,

P: pressão total da mistura, [Pa]

n_v : número de moles do vapor na mistura, [mol]
 n_{ar} : número de moles do ar na mistura, [mol]
 R : constante dos gases, [8,314 J/mol.K]
 T : temperatura absoluta, [K]
 V : volume, [m³]

- c) Umidade absoluta de saturação ou conteúdo de umidade na saturação (U_s): É a quantidade máxima de vapor contida em um volume de ar em uma dada temperatura. Por isso, é também chamada de "quantidade de vapor de saturação", a qual, na prática, corresponde à quantidade de vapor que ocuparia o mesmo volume (na mesma temperatura) sem o ar, ou seja, a densidade específica de vapor (kg/m³).

$$U_s = 0,621945 P_s / (P - P_s) \quad (5.23)$$

Onde,

U_s : conteúdo de umidade na saturação, [kg água/kg ar seco]
 P : pressão total da mistura, [Pa]
 P_s : pressão parcial de saturação do vapor d'água, [Pa]

- d) Grau de Saturação (GS): É a razão entre a umidade absoluta em relação à umidade absoluta de saturação.

$$GS = U/U_s \quad (5.24)$$

Onde,

GS : grau de saturação
 U : conteúdo de umidade, [kg água/kg ar seco]
 U_s : conteúdo de umidade na saturação, [kg água/kg ar seco]

- e) Umidade relativa (UR): É a pressão parcial do vapor d'água em um volume de ar expressa como um percentual da pressão parcial do vapor d'água na saturação. Pode ser dada pela razão da pressão parcial de vapor (P_v) em relação pressão de vapor de saturação (P_s) ou em função do grau de saturação (GS).

$$UR = 100 (P_v/P_s) \quad (5.25)$$

Ou,

$$UR = 100 \times [GS / 1 - (1 - GS) \times (P_v/P)] \quad (5.26)$$

Onde,

UR : umidade relativa, [%]
 GS : grau de saturação
 P : pressão total da mistura, [Pa]
 P_v : pressão parcial do vapor d'água, [Pa]
 P_s : pressão de saturação do vapor d'água, [Pa]

- f) Temperatura de bulbo seco (TBS) e de bulbo úmido (TBU): são utilizadas para se caracterizar um volume de ar úmido. Quando o instrumento de medida (termômetro, termopar) é inserido em um volume de ar, tem-se a temperatura de bulbo seco. Quando o instrumento fica em contato com um pano/algodão saturado em água (mantendo este em contato com um suprimento de água), tem-se a temperatura de

bulbo úmido. A diferença de temperatura entre as medidas (devido ao calor de evaporação da água), também chamada de “depressão de bulbo úmido”, é relacionada com a umidade relativa de um volume de ar. Atualmente, são preferidos os sensores eletrônicos para medição de umidade. É possível se calcular o conteúdo de umidade pela Equação 5.27 (ASHRAE, 2009):

$$U = \frac{(2501 - 2,326TBU)U_s^* - 1,006(TBS - TBU)}{(2501 + 1,86TBS - 4,186TBU)} \quad (5.27)$$

Onde,

U: conteúdo de umidade, [kg água/kg ar seco]

Us*: conteúdo de umidade na saturação para TBU, [kg água/kg ar seco]

TBS: Temperatura de bulbo seco, [°C]

TBU: Temperatura de bulbo úmido, [°C]

- g) Temperatura ou ponto de orvalho (To): é a temperatura em que ocorre a condensação em um volume de ar ao ser resfriado. **A secagem só é possível acima dessa temperatura.** Portanto, quando o produto entra no secador, a temperatura deve estar acima do ponto de orvalho, do contrário, a condensação ocorrerá.
- h) Entalpia (h): refere-se a conteúdo de energia de uma substância (ou um corpo) que pode ser comutado ou recuperado, resultando na mudança de temperatura da substância. Como normalmente a secagem procede em pressão atmosférica normal (1 atm), considera-se a pressão constante e simplificada:

$$\Delta h = mc_p(T_2 - T_1) \quad [\text{Calor sensível}] \quad (5.28)$$

$$\Delta h_{\text{vaporização da água}} = m h_{\text{vap}} \quad [\text{Calor latente}] \quad (5.29)$$

Mudança de entalpia (Δh) = massa (m) × calor específico (c_p) × variação de temperatura (temperatura alta T2 – temperatura baixa T1) + massa água × (Δh_{vap})

A entalpia pode ser calculada pela equação abaixo (ASHRAE, 2009). Em geral, encontram-se valores bastante próximos aos da carta psicrométrica.

$$h = 1,006TBS + U \times (2501 + 1,86 TBS) \quad (5.30)$$

Onde,

h: entalpia, [kJ/kg ar seco]

U: conteúdo de umidade, [kg água/kg ar seco]

TBS: Temperatura de bulbo seco, [C°]

Exemplo de cálculo do calor teórico necessário à secagem.

Dados:

T inicial: 20°C e T final: 200°C

Peso da peça conformada seca: 1000 g; Umidade de 10% após conformação, então, a quantidade de água a ser evaporada = 100g

Parâmetros físicos – c_p da peça: 0,22 cal/g.°C; c_p água: 1 cal/g.°C; c_p vapor: 0,46 cal/g.°C e entalpia de vaporização da água: 540,5 cal/g

Resolução:

Δh = calor sensível para aquecer a peça + calor sensível para aquecer a água + calor latente de vaporização + calor sensível para aquecer o vapor

$$\Delta h = 1000.0,22. (200-20) + 100. 1. (100-20) + 100.540,5 + 100.0,46. (200-100)$$

$$\Delta h = 39600 + 8000 + 54050 + 4600 = 106250 \text{ cal ou } 106,25 \text{ cal/g de peça conformada}$$

*Comparando-se para outra condição $T_i = 25^\circ\text{C}$ e $T_f = 150^\circ\text{C}$ (10% de água de conformação)

$$\Delta h = 1000.0,22. (150-25) + 100. 1. (100-25) + 100.540,5 + 100.0,46. (150-100)$$

$$\Delta h = 27500 + 7500 + 54050 + 2300 = 91350 \text{ cal ou } 91,35 \text{ cal/g de peça conformada}$$

*Comparando-se para 12% de água de conformação (T inicial: 20°C e T final: 200°C)

$$\Delta h = 1000.0,22. (200-20) + 120. 1. (100-20) + 120.540,5 + 120.0,46. (200-100)$$

$$\Delta h = 39600 + 9600 + 64860 + 5520 = 119580 \text{ cal ou } 119,58 \text{ cal/g de peça conformada}$$

Os cálculos apontam para algumas possíveis alterações no processo. Como sempre se almeja a economia de energia, destaca-se, por exemplo, a importância do controle da água de conformação.

- i) Psicrometria: é a ciência que estuda a caracterização das misturas de ar e água (vapor). As propriedades psicrométricas do ar úmido são relacionadas, como temperatura, umidade relativa e entalpia. Atualmente, existem programas computacionais para a determinação dessas propriedades, incluindo a resolução de problemas que envolvam a secagem, como aquecimento/resfriamento do ar úmido e umidificação/desumidificação do ar. Esses programas substituem as cartas psicrométricas, as quais são utilizadas há mais de 100 anos, com a vantagem da rapidez e eliminação das imprecisões das aproximações e interpolações, muitas vezes necessárias aos cálculos nas cartas. As cartas, no entanto, ainda são úteis para obtenção dos parâmetros mencionados acima, independente de softwares comerciais, apresentando a vantagem de uma rápida visualização para a tendência de variação com a alteração das propriedades. Diversos problemas podem ser resolvidos a partir da condição inicial do ar, alterando-o até a condição final desejada. Por exemplo, unindo-se por uma reta o estado inicial e o final, altera-se por meio de um fluxo de ar até obter-se a condição do calor e/ou da umidade do ar desejados.

5.8 BIBLIOGRAFIA

1. ASHRAE - Amer. Soc. of Heating Refrigerating and air-Conditioning Engineering, 2009.
2. Barba, A., Beltrán, V. Felíu, C., Garcia, J., Ginés, F., Sánchez, E., Sanz, V., Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas, 2ª Ed., Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón, Espanha, 2002.
3. Brosnan, D. A., Robinson, G.C., Introduction to drying of ceramics, The Amer. Ceram. Soc., Ohio, 2003.
4. Köhler, R., Energy saving concepts for the European ceramic industry, The European Commission, 2009.
5. Norton, F.H., Fine ceramics technology and applications. Mc Graw-Hill inc., Malabar-FL, 1987.
6. Rado P., An introduction of technology of pottery, Pergamon press, 2nd ed., Oxford England, 1988.
7. Reed, J., Principles of ceramic processing, Wiley-Interscience, 2nd ed., New York, 1995.

8. SACMI, Ceramic technology Sanitaryware, SACMI, Imola, 2010.
9. Scherer, G. W., Fundamentals of drying and shrinkage. Science of Whitewares, ed. V. E. Henkes, G. Y. Onoda, W. M. Carty, The Amer. Ceram. Soc., Westerville, USA, 1996.
10. Van Vlack, L.H., Propriedades dos Materiais Cerâmicos, Edgar Blucher, 1973.
11. Vieira, C. M. F., Feitosa H. S., Monteiro, S.N., Avaliação da Secagem de Cerâmica Vermelha Através da Curva de Bigot, Cerâmica Industrial, 8 (1) 2003.

5.9 BIBLIOGRAFIA NA WEB

1. American Society of Heating Refrigerating and air-Conditioning Engineering. <https://www.ashrae.org/>. Acessado em 2020.
2. SAMA Maschinenbau ou SACMI. website: www.sama-online.com ou www.sacmi.com. Acessado em 2021.

Agradecimentos pela permissão de uso de imagens

Grupo Sacmi (Sacmi, Sama, Riedhammer)

6.1 INTRODUÇÃO À QUEIMA

A seleção de matérias-primas, a formulação, a moagem, a mistura, a conformação e a secagem definem o formato e as propriedades das peças a verde, mas é na queima que ocorrerá a densificação e a consolidação das propriedades finais do produto cerâmico. O somatório das diversas transformações que incidem nas matérias-primas fornecerá as características funcionais, técnicas e estéticas, as quais qualificam o produto final, enquadrando-o numa classe técnica e comercial específica.

O termo “queima” normalmente é utilizado para se referir à etapa do processamento cerâmico em que as peças conformadas e secas são levadas aos fornos, nos quais são estabelecidas as temperaturas, as taxas de aquecimento e de resfriamento, a atmosfera de queima e os tempos de permanência em cada patamar de temperatura. Esse conjunto de parâmetros determina o “ciclo de queima”. Já o termo “sinterização” abrange “os complexos fenômenos em que várias ações ocorrem simultaneamente, ou seja, é o processo pelo qual o pó compactado é transformado em um corpo cerâmico forte e denso, no aquecimento” (Barsoum, 2019). Importante lembrar que alguns autores utilizam ambos os termos indistintamente.

Três estágios se sucedem durante a queima, conforme a temperatura vai aumentando (Reed, 1995):

1. Reações preliminares à sinterização. Dá-se a termólise dos aditivos orgânicos, a decomposição das matérias-primas, a saída dos voláteis (vapores e gases) e segue com o aquecimento do material até a temperatura de início de sinterização. Simplificadamente, ocorrem as seguintes transformações:
 - Até 120°C – Eliminação da água higroscópica e intersticial;
 - Entre 350 e 650°C – Combustão das substâncias orgânicas;
 - Entre 450 e 650°C – Eliminação da água de constituição;
 - Entre 700 e 950°C – Decomposição dos carbonatos;
 - Acima de 950°C – Início da sinterização do material.
2. Sinterização. Ocorre a consolidação de partículas em consequência do processo de aquecimento que atinge as temperaturas mais altas. A sinterização é efetiva quando as partículas estão próximas e a temperatura é suficiente para que se formem as ligações permanentes. Especificamente, em cerâmicas tradicionais, ocorre a vitrificação do corpo.
3. Resfriamento. A condução do produto até a temperatura ambiente deve ser feita em taxas controladas para não causar danos ao material, principalmente devido à transformação polimórfica do quartzo.

Portanto, durante a etapa de queima, à medida que a temperatura aumenta, várias alterações físicas e químicas incidem na peça cerâmica, as quais são uma consequência das transformações das matérias-primas e do mecanismo de sinterização. Essas alterações podem ser assim elencadas:

- Decomposição das fases minerais das matérias-primas, reordenamento atômico e formação de novas fases;
- Crescimento de grãos e vitrificação;
- Retração do corpo e mudança na distribuição de tamanho de poros;

- Redução da permeabilidade (virtualmente nula na maioria das louças);
- Aumento da resistência mecânica;
- Definição das propriedades ópticas (translucidez, opacidade, etc.).

Considerando todas essas transformações, bem como a consolidação das propriedades que se realiza na queima, é importante conhecer detalhadamente as características da peça a verde. Por exemplo, o grau de compactação do corpo moldado determina a proximidade das partículas entre si, o que influencia, junto com o ciclo de queima, nas reações mencionadas anteriormente.

6.1.1 A importância da caracterização da peça a verde

A qualidade das peças a verde deve ser aferida cuidadosamente, o que pode ser feito pela medição/caracterização da geometria e das dimensões da peça, da porosidade e da densidade, da resistência mecânica e da microestrutura. Embora sejam raros os relatos sobre a completa caracterização de peças a verde, uma análise criteriosa é muito útil na detecção de defeitos e problemas oriundos das etapas anteriores à queima. Caso contrário, os defeitos podem ser mascarados durante a queima, e a sua origem pode ser erradamente atribuída à ação do calor no forno.

A caracterização da microestrutura da peça a verde revela uma série de fatores:

- Distribuição e a combinação das matérias-primas no corpo: dependem da eficiência da homogeneização das misturadoras;
- Tamanho de poro, homogeneidade da distribuição da porosidade na peça e grau de compactação das partículas: dependem da moagem, da mistura, da plasticidade e, principalmente, do processo de conformação;
- Presença de impurezas e de contaminações: depende da seleção de matérias-primas, da limpeza dos equipamentos e das etapas de deferrização;
- Presença de aglomerados: depende da moagem, da mistura, do peneiramento e da conformação;
- Trincas e laminações: dependem da conformação e da secagem.

O ciclo de produção inclui várias operações, sendo que, em princípio, as mais complexas e onerosas iniciam na queima. Diversas variáveis irão interagir no ciclo de produção, como, por exemplo, as provenientes das etapas iniciais desse ciclo: as características e a proporção das matérias-primas utilizadas na massa, a distribuição granulométrica das partículas, a umidade da massa, o tipo de processo de conformação, a secagem e a esmaltação (nesse caso, refere-se à esmaltação da peça a verde). Todas as etapas do ciclo de produção vão influenciar na queima. Nesse sentido, as operações de inspeção devem ser rigorosamente controladas, para evitar a queima de peças defeituosas.

Considerando que todos os parâmetros da peça conformada e seca foram alcançados satisfatoriamente, a qualidade final dos produtos depende ainda da correta execução do processo de queima. Apesar de décadas de conhecimento sobre esse assunto, trata-se ainda de uma etapa de grande complexidade, seguramente a fase mais difícil da produção.

6.1.2 As etapas de queima

As cerâmicas de mesa podem ser produzidas de diferentes modos em relação à queima (Figura 6.1). Alguns produtos podem ser submetidos somente a uma queima, e outros podem ter duas ou mais etapas de queima. A primeira queima é a queima do corpo sem esmalte, a qual é chamada de “chamotagem”, “chacotagem” ou “biscoitagem” (o corpo queimado não esmaltado é denominado “biscoito” ou “chacote”, no jargão industrial, prova-

velmente em razão de seu aspecto, principalmente quando queimado a $\sim 950^{\circ}\text{C}$). Na língua inglesa, *biscuit* (ou *bisque*) refere-se ao estado em que as peças estão queimadas, mas não esmaltadas (Rado, 1988). Portanto, a primeira queima pode atingir a densificação final (sinterização completa) ou, no mínimo, deve ser suficiente para que o corpo alcance a resistência necessária ao manuseio (sinterização parcial), lembrando que certo grau de porosidade é desejável para a esmaltação. A segunda queima é a do produto esmaltado (garantindo o acoplamento corpo-esmalte). Por vezes, ocorre uma terceira queima, que é a de decoração e que ocorre, por exemplo, após a aplicação de decalque sobre o esmalte.

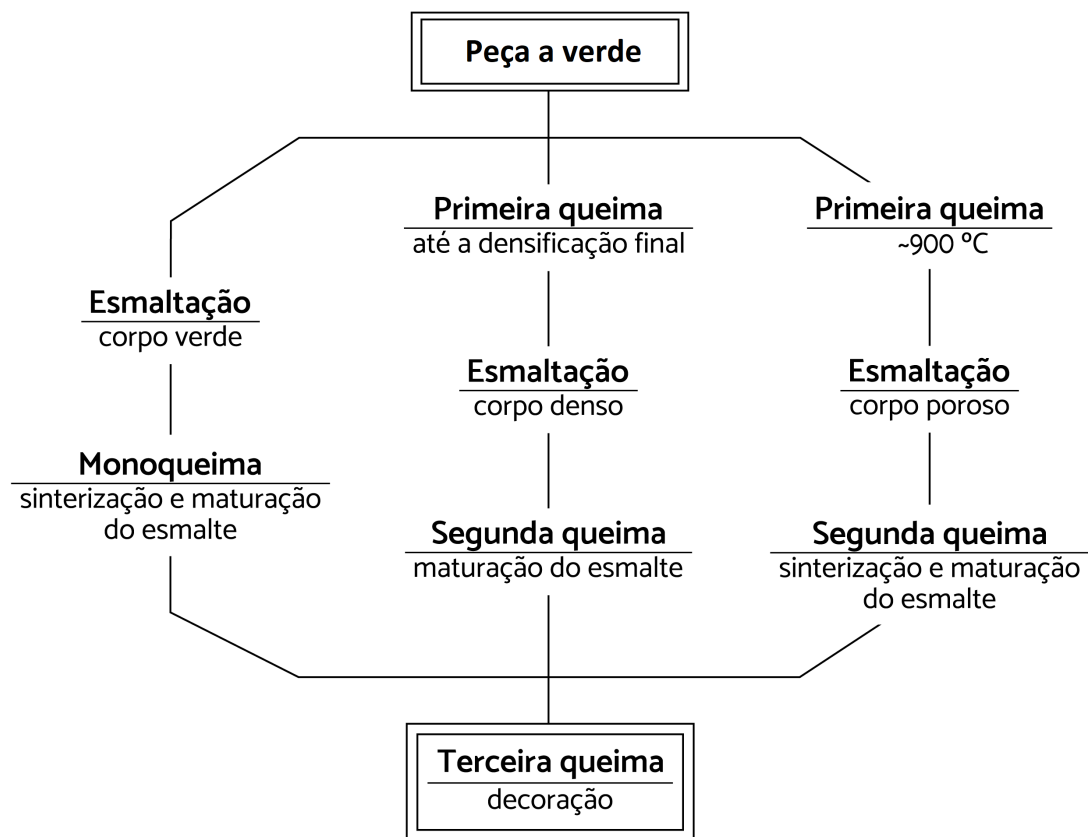


FIGURA 6.1 Rotas de queima das cerâmicas brancas. A terceira queima (segunda queima para a monoqueima) depende do tipo de produto em relação à estética desejada.

Na Figura 6.1, tem-se:

- Monoqueima: algumas louças, principalmente o grês, são produzidas por monoqueima, ou seja, o corpo é conformado, seco, coberto com o esmalte e então queimado até a sinterização final. Esse processo é o de menor custo;
- Biqueima com primeira queima até a densificação final: a maioria dos produtos de mesa produzidos tem o corpo queimado, primeiramente, em uma temperatura elevada, a fim de que ocorram as principais reações dos materiais e atinja-se a densidade final desejada. Depois eles são esmaltados e queimados novamente, agora em uma menor temperatura (esmalte de baixa temperatura). Esse é o processo típico de cerâmicas de mesa desenvolvido na Inglaterra (Eppler, 2005) e é a rota usual de produção para as faianças, as louças finas e a porcelana de ossos;
- Biqueima com primeira queima de densificação parcial: a porcelana de mesa dura (e a macia) e parte das cerâmicas comuns (incluindo as louças comuns) são queimadas em uma menor temperatura e então são esmaltadas. Após, a peça esmaltada é queimada em maior temperatura, ou seja, na temperatura de densificação final do corpo e de acoplamento do esmalte (também referido na literatura como tempera-

tura de “maturação” do esmalte). A primeira queima é necessária, em geral, devido à finura e à delicadeza dos itens e, principalmente, devido à baixa resistência a verde, em consequência do baixo teor de argilas plásticas na massa.

Algumas indústrias, por diferentes motivos, podem seguir uma rota de queima diferente da usual. Por exemplo, o grês, ao ser produzido por biqueima, pode ter: uma primeira queima em temperatura elevada e uma segunda queima em menor temperatura, ou uma primeira queima em menor temperatura (densificação parcial) e uma segunda queima (sinterização/densificação final e fusão do esmalte) em maior temperatura. Curiosamente, nos Estados Unidos, o processo de monoqueima, desenvolvido originariamente na China, é denominado “processo de porcelanas” (*porcelain process*), e o processo de biqueima, desenvolvido na Inglaterra, recebe a denominação de “processo de louças finas” (*china process*) (Eppler, 2005).

Do ponto de vista econômico, em termos de consumo de combustível e tempo de produção, a melhor opção é a monoqueima (seguida ou não de uma queima de decoração). No entanto, ela apresenta algumas desvantagens:

- Maior dificuldade de queima, pois todas as reações (desidroxilação da caulinita, decomposição de carbonatos, etc.) ocorrem com a presença do esmalte;
- Maior complexidade para atingir as cores desejadas, os matizes e determinados efeitos de decoração, devido à alta temperatura de queima do esmalte;
- Os artigos crus (a verde) apresentam baixa resistência, de maneira que o manuseio para a esmaltação requer cuidados extras.

Os principais problemas referentes aos dois primeiros itens supracitados vêm sendo superados mediante o desenvolvimento tecnológico alcançado nas últimas décadas – por exemplo, a proteção dos corantes com a técnica de introdução das cores no interior do esmalte, chamada de decoração “dentro-esmalte” (*inglaze decoration*). Não obstante, o terceiro item é principalmente um problema para as cerâmicas finas, as quais podem exibir um índice de perda por quebras e impactos muito elevado. O grês normalmente apresenta maior resistência a verde, sendo suas peças mais espessas, o que é compatível com seu aspecto menos “delicado” do que a porcelana, sendo, assim, bastante propício para a monoqueima.

O processo de decoração pode ser manual, como em pinturas a mão e na aplicação manual de decalque, ou automatizado, como na tampografia e na impressão digital, embora, nesse último, existam algumas restrições em relação à geometria da peça. Após a etapa de decoração, as peças sofrem uma terceira queima, de 770°C a 1200°C. É notório que essas temperaturas variam bastante. Essas variações estão associadas às características desejadas ao produto final e também ao tipo de decoração empregada. O processo de decoração é abordado detalhadamente no Capítulo 8.

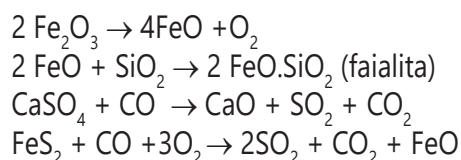
6.1.3 A atmosfera de queima

O controle da atmosfera do forno é muito importante na queima das cerâmicas brancas. Teoricamente, um pequeno excesso de ar, além do estequiométrico, é utilizado para garantir a completa queima do combustível, maximizando o rendimento térmico. Por esse motivo, as etapas de aquecimento e resfriamento, em geral, têm atmosfera levemente oxidante. No início da queima, o período oxidante é muito importante e deve garantir, antes da vitrificação do corpo e da fusão do esmalte (se presente), a eliminação de todo o carbono advindo do combustível ou das matérias-primas. Em contrapartida, se a geração e a eliminação de dióxido de carbono ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) ocorrerem tardiamente, elas podem gerar poros excessivamente grandes e até mesmo defeitos de “furo no esmalte”. Na queima de porcelanas que primam pela máxima alvura (como a porcelana dura), o período de queima na temperatura máxima é realizado em atmosfera redutora. Isso é feito para que o óxido de ferro – se porventura presente – fique na forma reduzida (óxido ferroso), deixando o corpo com elevada alvura. As cerâmicas que não possuem esse requisito queimam em atmosfera oxidante, e o ferro assume o estado trivalente (óxido férrico), dei-

xando o corpo com a coloração amarelecida. Por outro lado, as menores temperaturas de queima e a composição da massa rica em cálcio permitem que a porcelana de ossos, que utiliza queima oxidante, tenha elevada alvura.

Em consequência da atmosfera redutora, a presença de óxido férrico é mínima em maiores temperaturas. Isso é importante para se evitar a decomposição do óxido férrico em temperaturas $>1300^{\circ}\text{C}$ (porcelanas), o que levaria à liberação de oxigênio ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} + 1/2 \text{O}_2$), podendo gerar poros grandes e defeitos no esmalte (*blister*) (Schüller, 1979). A queima redutora ainda permite uma maior diversidade de cores e efeitos estéticos nos esmaltes (Eppler, 2005).

As condições redutoras criadas pelo aumento de concentração de CO nos gases de combustão pode favorecer às seguintes reações (Avgustinik, 1983):



A formação de faialita e de outros compostos aluminosos incolores com o óxido ferroso “branqueiam” a porcelana, já que se reduz proporcionalmente a quantidade de Fe_2O_3 livre.

6.1.4 O ciclo de queima

O ciclo de queima varia muito em função do tipo de produto (tamanho e espessura da peça) e do carregamento do forno. Como já citado, esse ciclo é definido pelas temperaturas, pelo tempo em cada etapa e pelas taxas de aquecimento/resfriamento.

Os modernos fornos contínuos de rolo de queima rápida (monoqueima ou queima de produtos esmaltados) maximizam a recuperação de calor do gás de exaustão e, em geral, alcançam um ciclo de queima de 4 a 8 horas para a cerâmica de mesa. Já a primeira queima (biscoitagem) varia de 1h30 a 4 horas para uma temperatura de 950 a 1000°C , podendo chegar a até 6 horas para a biscoitagem em $\sim 1200^{\circ}\text{C}$. A queima de decoração dos produtos varia de 45 minutos a 3 horas (Sama, 2020). Pratos de mesa podem ser queimados em minutos, mas uma pilha deles necessita de horas.

Em fornos contínuos, as porcelanas sofrem a primeira queima (biscoitagem $\sim 900^{\circ}\text{C}$) durante cerca de 4 horas. A segunda queima ocorre em 8 horas ($\sim 1350^{\circ}\text{C}$).

Ressalta-se que a formação de defeitos de queima depende mais da homogeneidade térmica do forno do que da taxa de aquecimento, desde que seja respeitado o tempo necessário para o aquecimento até o centro da peça, o qual depende da difusividade térmica do material (Rado, 1988). Pelo tamanho e pela geometria das peças, nota-se que o ciclo de queima das louças é bem mais longo do que o utilizado para os revestimentos cerâmicos, cujo ciclo de frio a frio é de 30 a 45 minutos, sendo bem mais fácil a completa automatização do carregamento e descarregamento do forno para esses produtos.

6.2 DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DE QUEIMA (PORCELANAS)

Conforme o texto relacionado à Figura 6.1, para a maioria dos produtos cerâmicos a primeira queima é realizada na temperatura mais elevada. Assim, nenhuma reação ocorrerá no corpo durante as queimas subsequentes da peça esmaltada e decorada. Outros fabricantes optam por só uma queima – monoqueima – com a peça a verde esmaltada aquecida diretamente até a temperatura máxima. O modo de queima das porcelanas (duras) é uma ex-

ção à regra. A Tabela 6.1 apresenta as temperaturas comumente utilizadas nas etapas de queima das cerâmicas de mesa, embora os valores possam variar muito de indústria a indústria.

TABELA 6.1 Temperaturas utilizadas nas diferentes etapas de queima de louças.

Tipo de Louça	Queima do bis-coito (°C)	Queima do esmalte (°C)	Monoqueima (°C)
Porcelana dura	900-1000	1400	-
Porcelana de Ossos	1250	1100	-
Louças finas	1100-1250	1000-1100	-
Grês	1100-1250	1000-1100	~1220
Faianças	1050-1150	950-1050	~1100

Fonte: Adaptada de Rado, 1988.

Em complementação à Tabela 6.1, a queima da decoração sobesmalte, quando for escolhida, ocorre simultaneamente na mesma temperatura da queima do esmalte, tornando desnecessária outra queima. A decoração sobre-esmalte ocorre de 750-850°C para todas as louças. A decoração dentro-esmalte depende da temperatura de amolecimento do esmalte, normalmente é cerca de 10 a 20% menor que a temperatura de queima do esmalte. A queima dentro-esmalte na fabricação da porcelana dura é realizada em ~1220°C.

Para a porcelana dura, e até mesmo algumas cerâmicas de estúdio, a primeira queima é realizada em uma temperatura relativamente baixa, com posterior queima da peça, após a esmaltação, em temperatura mais elevada. A famosa empresa produtora de porcelanas em Portugal, Vista Alegre (2021), executa a primeira queima em 980°C, a segunda queima em aproximadamente 1400°C e a terceira queima em temperaturas inferiores a 860°C.

Em uma primeira análise, os melhores processos seriam a monoqueima (a qual, provavelmente, deve predominar na indústria no futuro) e a biqueima com primeira queima de densificação completa. Então, por que se utiliza o processo de porcelana dura?

Essa questão foi respondida no artigo "O curioso caso da porcelana dura" (*The strange case of hard porcelain*, Rado, 1971). Resumidamente, baseando-se nesse artigo, pode-se dizer que houve uma razão histórica e outra técnica. A primeira deve-se ao desenvolvimento de fornos garrafa de dupla câmara, com a temperatura da câmara superior ideal para a biscoitagem. A segunda refere-se às propriedades únicas dessa porcelana, as quais garantem seu nicho de mercado até os dias de hoje, sendo o principal tipo de louça fina produzida na Europa continental (Rado, 1988).

É possível se produzir uma porcelana por monoqueima – embora com qualidade de decoração inferior –, mas nunca com a primeira queima em alta temperatura (densificação completa) e a segunda queima (peça de porcelana esmaltada) em menor temperatura. Por quê? Essa é uma pergunta, no mínimo, intrigante.

A resposta está na qualidade do esmalte e na sua compatibilidade com o corpo da porcelana. A queima em alta temperatura garante as características mecânicas e estéticas e, principalmente, a maior resistência de esmalte entre todas as louças (o alto teor de sílica da composição e o menor teor de fundentes desenvolvem uma ligação química mais forte, sendo necessário, porém, de uma maior temperatura de queima ~1350°C). Face a isso, a queima de porcelanas é realizada em três etapas:

- Primeira queima de densificação parcial (chacotamento/biscoitagem);
- Segunda queima de densificação final (denominada "queima do branco", envolvendo apenas o esmalte branco, deixando as peças prontas para a decoração);
- Terceira queima (queima do decorado).

A seguir, abordaremos uma breve síntese das três etapas de queima necessárias à fabricação da porcelana dura.

6.2.1 Primeira queima

A primeira queima tem a finalidade de preparar a peça cerâmica para receber a camada de esmalte. Durante essa etapa, ocorre a perda da água estrutural, dos compostos orgânicos e carbonáceos e de outros voláteis, os quais poderiam gerar defeitos nas peças, caso não fossem eliminados; ao mesmo tempo, aumenta-se a densidade e a resistência mecânica dos itens. Como as porcelanas têm baixa resistência a verde, a primeira queima é necessária para facilitar o manuseio e a esmaltação das peças. Na produção de porcelanas, almejam-se peças finas e translúcidas, com esmalte transparente e máxima alvura do corpo. Isso confere um aspecto delicado e uma estética única, os quais são seu diferencial de mercado. Mas, por outro lado, peças finas, via de regra, possuem baixa resistência do corpo cru, a qual é consequência também da baixa quantidade de argilas plásticas que se pode utilizar na massa. As argilas plásticas, com raras exceções, possuem maiores teores de ferro e de titânio que os caulins e podem comprometer a desejada alvura do produto.

O biscoito (ou chacote) é a peça conformada e seca que foi queimada no forno de primeira queima em temperatura próxima a 1000°C, podendo a temperatura variar para mais ou para menos, em função da porosidade especificada ao corpo cerâmico antes da esmaltação.

A primeira queima expõe a maior parte dos defeitos das peças, como bolhas de ar ou paredes mal formadas, quer dizer, muitos defeitos já aparecem nessa etapa do processo. Por esse motivo, é melhor que a peça passe por testes de qualidade antes de ir ao forno de segunda queima, evitando o custo de esmaltação e de outra queima.

No processo de primeira queima, o fator econômico deve ser priorizado, por conseguinte, o carregamento do forno deve ser o maior possível. Nessa etapa, as peças menores podem ser introduzidas no interior das maiores, podendo também haver a sobreposição de peças e mesmo o contato entre elas, o que possibilita um grande aproveitamento do espaço de forno.

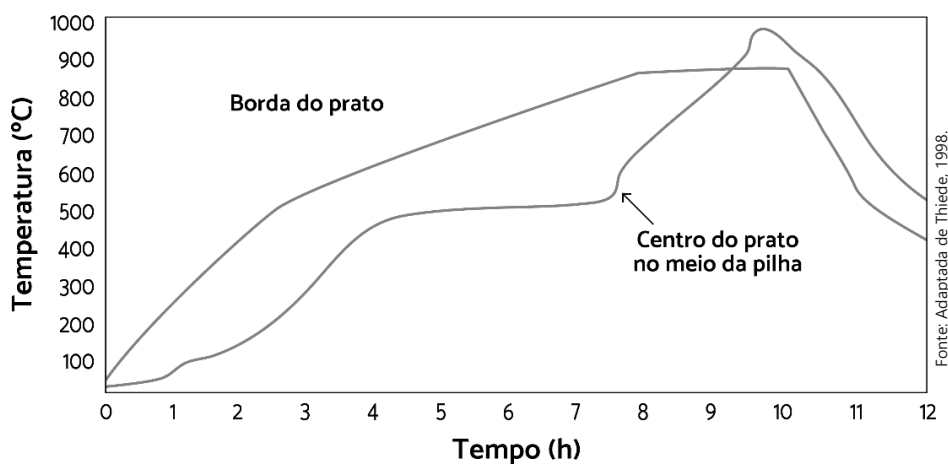


FIGURA 6.2 Diferença de calor recebida na primeira queima conforme a posição em uma pilha de pratos.

Os pratos são geralmente empilhados para a queima e a posição deles na pilha tem forte influência sobre a quantidade de calor recebida. A Figura 6.2 ilustra o perfil térmico nessa queima. O centro da pilha demora mais tempo para aquecer e pode ocasionar retrações diferenciais muito severas, se a taxa de aquecimento for muito alta. Por esse motivo, o forno de primeira queima deve ter um patamar considerável (próximo a 450°C) para tentar aproximar a temperatura das extremidades com a do meio da pilha (Thiede, 1998).

As maiores peças (que consomem maior energia na queima) são colocadas preferencialmente na parte mais quente do forno, a qual é a mais próxima ao teto. Já que elas têm grandes dimensões, são mais susceptíveis à de-

formação durante o ciclo de queima e devem ser bem apoiadas.

A primeira queima pode ser realizada em forno contínuo ou em forno intermitente, como ilustrado na Figura 6.3 (mais detalhes são abordados no item 6.6.4 Tipos de Fornos). O ciclo de queima para peças chacoatadas varia bastante em função da carga de queima. Os fornos que operam com vagonetas (intermitentes e contínuos) podem realizar o chacoatamento das peças em pilhas (a carga do forno é alta) e, por conseguinte, o ciclo de queima é lento e pode chegar a 20 horas de frio a frio. O forno a rolos suporta apenas algumas peças empilháveis e, por essa razão, o ciclo de queima é relativamente rápido (de 2 às 4 horas, de frio a frio).



FIGURA 6.3 Primeira queima ou chacoatamento. (a) forno contínuo de vagonetas; (b) forno contínuo de rolos. (c) forno intermitente.

6.2.2 Segunda queima

A segunda queima ou “queima do branco” (Figura 6.4) é a etapa em que as peças após a esmaltação são encaminhadas ao forno. Ela definirá as propriedades técnicas e estéticas do produto, como: a resistência estrutural e química, a porosidade, o tamanho da peça, a cor, o brilho, a textura e a translucidez.

As temperaturas e os ciclos de queima podem variar consideravelmente em função das características finais do produto que está sendo produzido. Os fornos modernos de queima rápida, como os produzidos pela SAMA (2020), completam a segunda queima em 8 horas para uma temperatura de $\sim 1350^{\circ}\text{C}$.

Se a intenção for a comercialização do produto branco, o processo pode ser finalizado nessa etapa, sem a necessidade de se realizar a decoração e nova queima. Como forma de valorizar o aspecto do produto branco, durante a conformação, esses itens podem ser ornamentados com relevos em diversos motivos e terem formatos diferenciados (ver Capítulo 8). Não obstante, como as porcelanas possuem a maior resistência de esmalte de todas as louças, mesmo os produtos menos requintados são muito utilizados em estabelecimentos comerciais, como restaurantes, hotéis, etc. Atualmente, as cerâmicas de mesa de vitrocerâmicos que imitam as louças brancas vêm conquistando boa parte desse mercado (Luminarc, 2021). Embora elas tenham apropriada resistência ao risco, não rivalizam quanto à estética (brilho, translucidez, etc.) das porcelanas, mesmo com as mais simples.



FIGURA 6.4 Segunda queima ou queima do branco.

A decoração sobesmalte (*underglaze*), na qual a peça recebe o decalque antes da esmaltação, também tem o processo de produção finalizado na segunda queima. Essa técnica de decoração garante a melhor proteção da arte decorativa e elimina a necessidade de uma terceira queima. Em princípio, existe uma limitação na coloração em razão da baixa estabilidade da cor (pigmentos) na alta temperatura de queima ($\sim 1350^{\circ}\text{C}$), bem superior à queima dentro-esmalte ($\sim 1200^{\circ}\text{C}$) e sobre-esmalte ($\sim 850^{\circ}\text{C}$). Essa última é a que tem a menor "camada" vítrea de proteção sobre a decoração, porém apresenta a melhor definição dos desenhos decorativos (quanto menor a espessura vítrea, menor será a refração da luz e, teoricamente, menor a distorção das imagens).

6.2.3 Terceira queima

Nessa fase final do circuito de produção, as peças esmaltadas já receberam a decoração (decalque, tampografia, etc.) e devem ser queimadas para consolidar o desenho decorativo no esmalte (Figura 6.5). Pode-se utilizar a decoração sobre-esmalte (*onglaze* ou *overglaze*) ou dentro-esmalte (*inglaze*), em queima contínua ou intermitente (Figura 6.6). Uma comparação detalhada entre os diferentes tipos de decoração encontra-se no Capítulo 8.

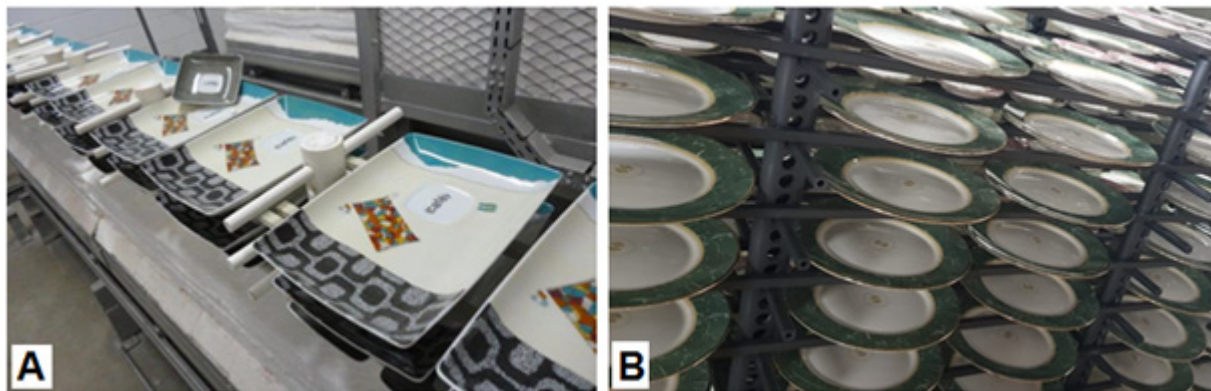


FIGURA 6.5 Forno de decoração. A. Contínuo. B. Intermitente.

Fonte: Cortesia Porcelana Monte Verde.

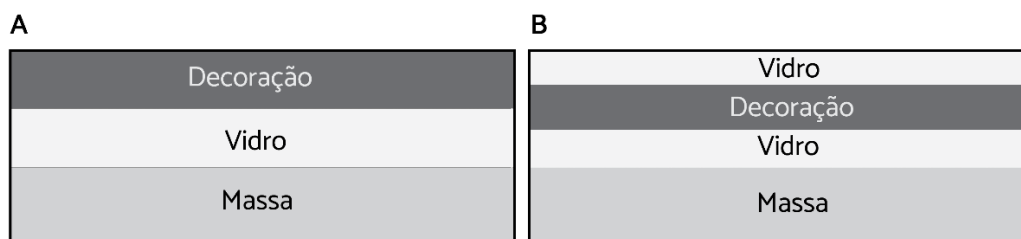


FIGURA 6.6 Terceira queima. A: decoração sobre-esmalte (*onglaze*); B: decoração dentro-esmalte (*inglaze*).

A queima na decoração sobre-esmalte ocorre em temperaturas próximas a 850°C , permanecendo a decoração sobre a camada de esmalte (Figura 6.6A) e, por esse motivo, ela é mais limitada – é utilizada, por exemplo, somente ao recobrimento das bordas de um prato. A queima usada na decoração dentro-esmalte ocorre em temperaturas superiores a 1200°C , e a decoração "afunda" na camada de esmalte (Figura 6.6B), podendo abranger, nesse caso, toda a superfície dos pratos. A primeira apresenta menor custo e menor tempo de queima, enquanto a segunda propicia maior resistência, já que a arte fica protegida pelo esmalte.

A indústria pode optar por utilizar principalmente um tipo de decoração. No entanto, como os fornos contínuos mais modernos permitem uma reprogramação relativamente simples do ciclo de queima, é possível se considerar outras as opções de decoração sem a necessidade de aumentar o número de fornos. Desse modo, um mesmo forno pode operar ora queimando sobre-esmalte e ora dentro-esmalte. Por outro lado, para pequenas

produções, existem fornos de menor capacidade, incluindo-se os de operação intermitente para atender a “demanda sobre encomenda”, ou seja, pode-se produzir peças com diferentes tipos de decoração, conforme a necessidade de mercado – é importante observar que mesmo os fornos de decoração de pequena capacidade de produção podem propiciar uma excelente qualidade de queima. Acrescenta-se ainda que se parte da produção for comercializada após a segunda queima, naturalmente, o número de peças decoradas será menor, reduzindo os gastos de produção e permitindo a escolha de um forno de menor dimensão.

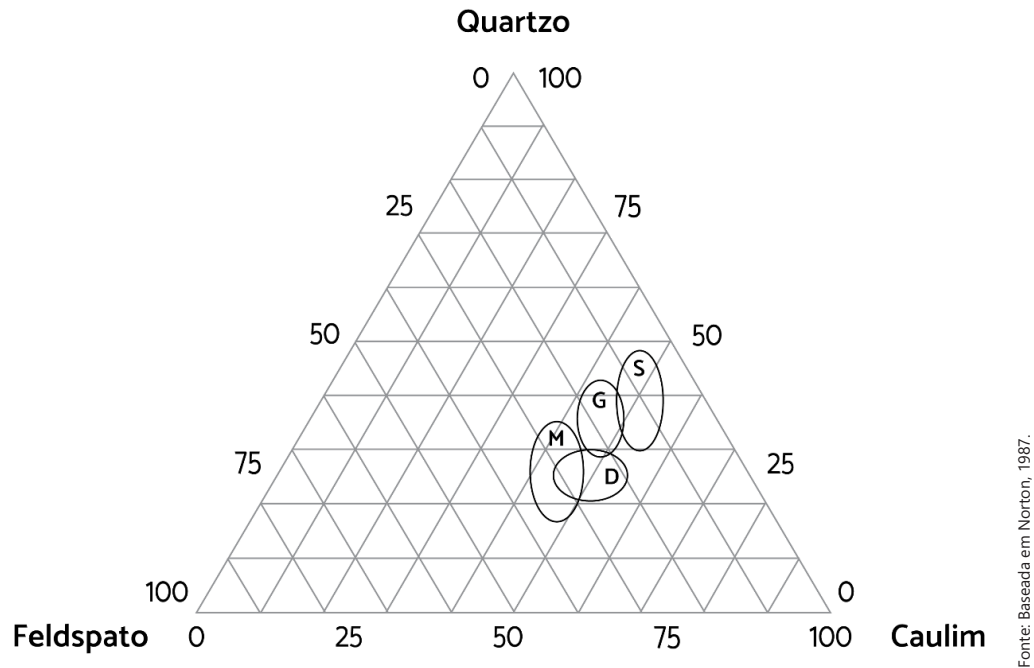
A indústria de porcelanas utiliza, portanto, um forno de primeira queima (chacote), um outro forno para a segunda queima (queima do esmalte) e um terceiro para a queima de decoração. Antigamente, utilizava-se, ainda, mais uma queima para pequenas produções sobre-esmalte e/ou para a requeima de peças que apresentavam pequenos defeitos e que podiam ser recondicionadas. No entanto, uma quarta queima aumenta consideravelmente o custo de produção. De tal modo, mesmo as porcelanas finamente decoradas com filetagem a ouro, as quais possuem alto valor agregado e miram o mercado de luxo, devem ser produzidas na terceira queima.

Ao se comparar com as outras cerâmicas de mesa, em termos de custos de processo, as porcelanas são produtos muito onerosos. O desafio da indústria do futuro é diminuir os custos e manter a alta qualidade dos produtos. As propriedades ímpares das porcelanas são o apelo estético, as propriedades mecânicas (resistência do corpo e do esmalte) e a durabilidade – quando bem cuidadas são produtos quase perenes e que mantêm um aspecto de “recém-saído da fábrica”. Essas propriedades têm justificado o custo de se utilizar três etapas de queima no processo produtivo para se obter um produto capaz de atender aos altos padrões de exigência de restaurantes, cafeterias, hotéis, domicílios, etc.

6.3 ALTERAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DURANTE A QUEIMA

As cerâmicas brancas tradicionais, por vezes denominadas cerâmicas triaxiais (veja mais detalhes sobre nomenclatura no Capítulo 1), utilizam basicamente três tipos de matérias-primas: a argila (caulim), o feldspato e o quartzo. O termo triaxial refere-se justamente à utilização desses três materiais e deriva da representação da proporção da batelada em um diagrama de três eixos (ou triaxial), como mostrado na Figura 6.7.

Na queima, a argila forma a matriz branca no produto final. Porém, devido a sua origem geológica, é composta de partículas muito finas e retrai muito se for usada como único componente. Conseqüentemente, é introduzido um *filler* na massa, como o quartzo, para melhorar o empacotamento e restringir a retração de queima. Em contrapartida, esse é um material de elevada refratariedade. Do mesmo modo, as argilas puras são muito refratárias, sendo, assim, imperativo se adicionar um fundente, como o feldspato, para baixar a temperatura de queima. Mesmo utilizando outras matérias-primas, como talco, calcários, feldspatoides, alumina, entre outras (Capítulos 2 e 3), a massa final deverá ser sempre equilibrada pela proporção de “plásticos”, “refratários” e “fundentes”. De tal modo, as reações descritas aqui são somente as das principais matérias-primas utilizadas na cerâmica de mesa.



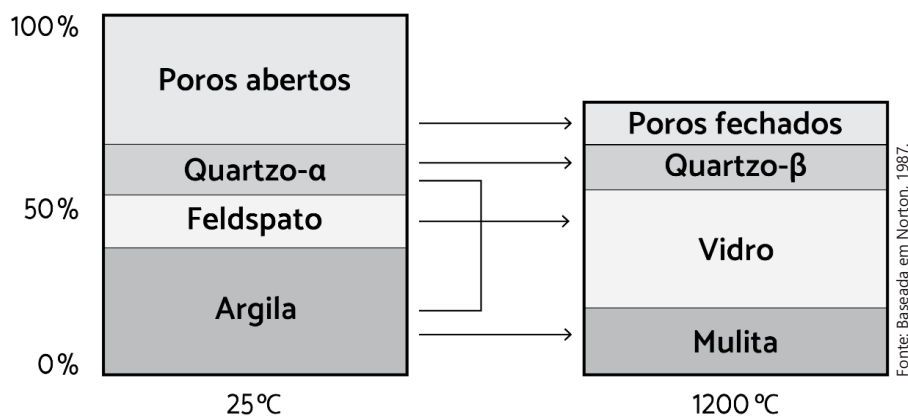
Fonte: Baseada em Norton, 1987.

FIGURA 6.7 Diagrama ternário mostrando a composição clássica de uma porcelana dura "D": 25% Quartzo, 25% Feldspato e 50% Caulim, em % em massa. M: porcelana macia; G: grês; S: cerâmica semi-vítrea (faiança).

Produtos cerâmicos como louças, cerâmicas artísticas, cerâmicas sanitárias e técnicas podem ter sua formulação vinculada em diferentes regiões em um diagrama triaxial. Na Figura 6.7, estão representadas algumas formulações, destacando-se a sobreposição de algumas delas, mas mostrando também variações/tendências em relação à composição clássica de uma porcelana (dura) de 25% A (quartzo), 25% B (feldspato) e 50% C (caulim), em % em massa.

6.3.1 Transformações das matérias-primas na queima

Na queima, a temperatura é aumentada gradualmente, e reações químicas complexas e mudanças estruturais ocorrem nas matérias-primas. As alterações que acontecem em uma massa cerâmica podem ser resumidas em um diagrama esquemático, como representado na Figura 6.8.



Fonte: Baseada em Norton, 1987.

FIGURA 6.8 Volume ocupado pelas matérias-primas na peça crua e pelas fases após a queima em temperatura máxima de 1200°C.

De acordo com a Figura 6.8:

O volume dos constituintes de uma peça conformada são aproximadamente:

- Argila: 35%
- Feldspato: 15%
- Quartzo: 20%
- Porosidade aberta: 30%

Ao final do ciclo de queima, tem-se, em relação ao volume da peça queimada, aproximadamente:

- Mulita: 25%
- Vidro (silicatos amorfos): 55%
- Quartzo: 15%
- Porosidade fechada: 5%

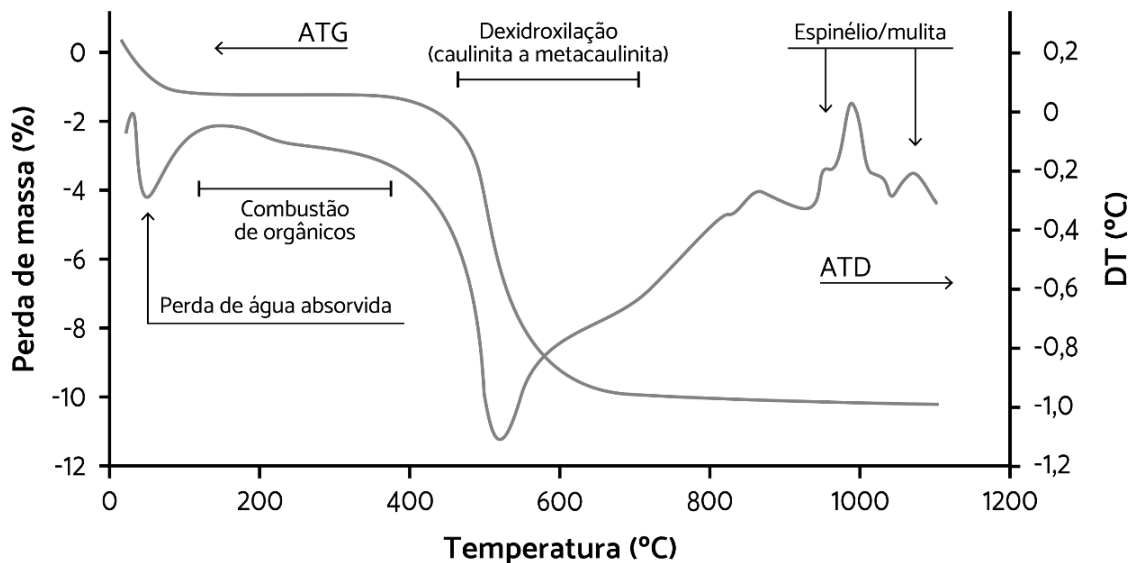
Cabe salientar que, na Figura 6.8, os percentuais iniciais fazem referência a 100% em relação ao volume da peça a verde, mas, na peça queimada, a base é diferente devido à retração. Os valores podem variar bastante para ambos os casos, dependendo das características das matérias-primas utilizadas na formulação e do tipo de ciclo de queima escolhido. Detalhadamente, verificam-se os seguintes fenômenos ou reações:

- Até 120°C. Eliminação da água adsorvida (higroscópica);
- Entre 300 e 500°C. Combustão das substâncias orgânicas. Essas estão concentradas em argilominerais e sua combustão produz dióxido de carbono e vapor de água;
- Entre 450 e 650°C. Eliminação da água de constituição. A caulinita perde suas hidroxilas num processo chamado desidroxilação e transforma-se em metacaulinita. Uma pequena redução de volume ocorre devido ao colapso da estrutura cristalina da caulinita com a perda de água;
- A 573°C. O quartzo- α transforma-se em quartzo- β com um aumento de volume de suas partículas no aquecimento. Essa transformação é reversível;
- Entre 700 e 950°C. Decomposição dos carbonatos e outros inorgânicos (se presentes). O carbonato de cálcio (ou de magnésio) se transforma em óxido de cálcio (ou de magnésio) e o dióxido de carbono é eliminado. A peça começa a perder a rigidez com o amolecimento dos fundentes (atinge-se a temperatura de deformação pirolástica);
- A ~980°C. Ocorre a transformação da metacaulinita em uma estrutura do tipo espinélio e uma fase amorfa de sílica livre. Essa sílica amorfa é extremamente reativa e vai ajudar a formar a fase vítrea;
- Acima de 1000°C. O feldspato funde completamente e forma a fase vítrea juntamente com a sílica liberada na transformação da metacaulinita. A viscosidade da fase vítrea depende da razão sílica/alumina/alcalinos da formulação empregada. A porosidade começa a desaparecer.
- Acima de 1050°C. A mulita se forma da fase tipo espinélio (oriundo da decomposição da argila);
- A ~1200°C. A fase vítrea ataca o quartzo, dissolvendo completamente os grãos pequenos e parte dos grãos grandes, dependendo da temperatura e da concentração de sílica na fase vítrea. Dá-se também a formação de mais mulita, mas essa se forma no seio da fase vítrea, sendo denominada "mulita secundária". O vidro líquido preenche a porosidade e o produto retrai, principalmente por ação da capilaridade. A porosidade continua a decrescer e alguns poros fechados são formados pelo aprisionamento de gás no fluxo viscoso, vindo a permanecer no produto final. A retração da peça evolui até a queima estar completa.

Observa-se que os fenômenos descritos em ~1200°C ocorrem em maiores temperaturas para a porcelana dura. Para a faiança, que utiliza fundentes calcínicos, eles ocorrem de 1050 a 1150°C, com formação preferencial de anortita, ao invés de mulita.

6.3.1.1 Reações do caulim

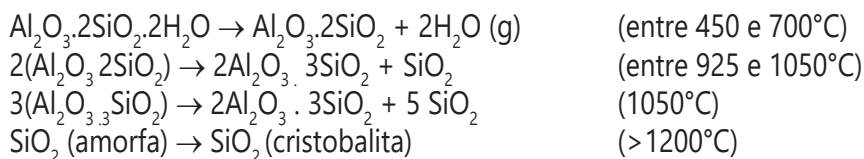
A primeira transformação importante (entre 450 e 700°C) é a desidroxilação da caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), formando a metacaulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Acredita-se que essa reação seja de primeira ordem e que a taxa de desidroxilação seja proporcional à área superficial do caulim. A desidroxilação é facilmente observável em uma análise térmica (Figura 6.9). É uma reação endotérmica, na qual ocorre a reorganização do alumínio de coordenação octaédrica, na caulinita, para o alumínio de coordenação tetraédrica, na metacaulinita (Carty, 1998). Caulins com alto teor de pureza apresentam aproximadamente 14% de perda de massa associada à desidroxilação. Ressalta-se que a metacaulinita não é detectada em DRX por ser uma fase amorfa.



Fonte: Adaptada de da Cruz, 2008.

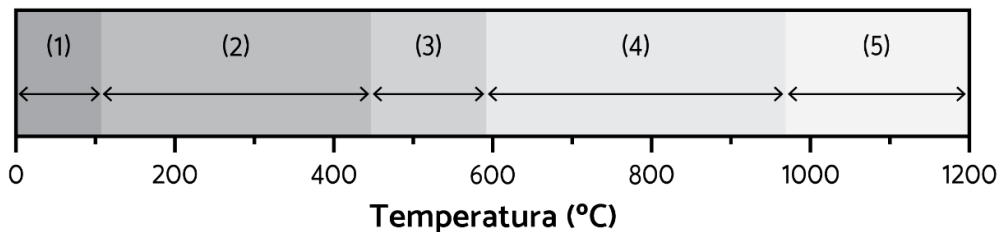
FIGURA 6.9 Análise térmica diferencial (ATD) e análise termogravimétrica (ATG) em uma argila plástica.

A metacaulinita se transforma em uma fase tipo espinélio, liberando a sílica amorfa entre 925 e 1050°C, o qual, por sua vez, se transforma em mulita e sílica amorfa em 1050°C. Por último, a sílica amorfa se transforma em cristobalita acima de 1200°C. As reações são mostradas a seguir (Gadikota, 2017):



Durante muito tempo, como mostra a literatura, houve um debate sobre a formação e a estrutura exata da fase "tipo espinélio". Alguns autores a referiam como o espinélio formado por alumínio e silício; outros como a fase alumina- γ ; e outros, ainda, concordavam que era alumina- γ , mas com a presença de sílica. A explicação proposta no estudo de Pask e Tomsia (Carty, 1998) diz que o aquecimento lento da caulinita (ao longo de dias) resulta no consumo das ligações Al-O-Al para formar o espinélio, e este e a sílica livre reagem para formar a mulita, no mecanismo de formação indireta da mulita. Alternativamente, a caulinita quando sujeita a taxas de aquecimento relativamente rápidas, acompanhada pela rápida perda de água de ligação, resulta na formação direta da mulita, a partir das ligações Al-O-Si, sem a formação da fase tipo espinélio. Esse último mecanismo é ilustrado na Figura 6.10.

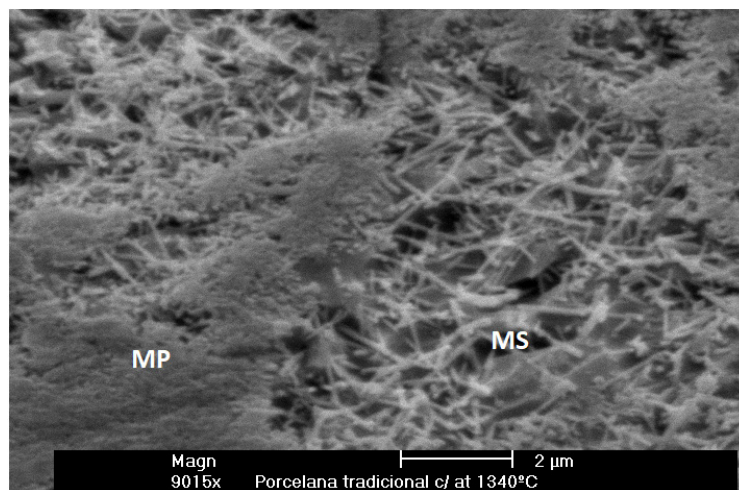
- (1) Remoção da água superficial
- (2) Pouca conversão de caulinita em metacaulinita
- (3) Rápida conversão de caulinita em metacaulinita
- (4) Estabilidade da metacaulinita
- (5) Formação da mulita



Fonte: Baseada em Gadikota, 2017.

FIGURA 6.10 Decomposição da caulinita no aquecimento até 1200°C, com formação direta de mulita.

Há uma distinção entre a mulita primária e a secundária, conforme a origem mineralógica e a temperatura de formação de cada uma. A mulita originada das partículas de argila e formada em temperaturas mais baixas é chamada de mulita primária. Em temperaturas mais elevadas, os álcalis, ao difundirem no feldspato fundido/fase vítrea, propiciam a nucleação e o crescimento da mulita secundária. Acredita-se que a mulita secundária é formada pela recristalização e dissolução dos aluminossilicatos no seio do líquido. A mulita primária tem a forma escamosa, e a mulita secundária tem a forma de agulhas. A Figura 6.11 mostra a microestrutura de uma porcelana, podendo-se observar os dois tipos de mulita.



Fonte: Bragança, 2002.

FIGURA 6.11 MEV. Porcelana tradicional, ataque com HF a 20% por 10 segundos. Mulita primária (MP), na forma de escamas, e mulita secundária (MS), na forma de agulhas.

Iqbal e Lee (1999), utilizando o microscópio eletrônico de varredura com sonda analítica (MEV/EDS), demonstraram que a composição química da mulita primária ($Al_2O_3/SiO_2 = 2$) é diferente da mulita secundária ($Al_2O_3/SiO_2 = 1,5$). Portanto, os dois tipos de mulita podem ser distinguidos tanto pela morfologia da fase quanto por sua composição química. Esses mesmos autores também propuseram a formação da mulita terciária (em formato de agulhas mais longas), em razão do crescimento dos grãos de mulita secundária em maiores temperaturas de queima.

6.3.1.2 Reações do quartzo

A 573°C, ocorre a conhecida inversão do quartzo- α em quartzo- β (ver Capítulo 2). Durante o aquecimento, devido à elevada flexibilidade do empacotamento das partículas na peça a verde, dificilmente há a formação de danos ou fissuras. Não obstante, a transformação de quartzo- β a quartzo- α , no resfriamento, com uma redução volumétrica do grão de 2%, pode gerar uma tensão, cuja magnitude é suficiente para romper a matriz vítrea e o próprio grão de quartzo (Carty, 1998). O ensaio em dilatômetro mostra com precisão a expansão linear de 0,7% do quartzo monocristalino (quartzo hialino puro), como na Figura 6.12. Essa mudança abrupta de expansão, representada pelo “degrau” na curva da Figura 6.12, traduz-se em uma tensão capaz de levar a formação de trincas, principalmente no resfriamento, abaixo da temperatura de transição vítrea, ou seja, quando o corpo apresenta comportamento frágil.

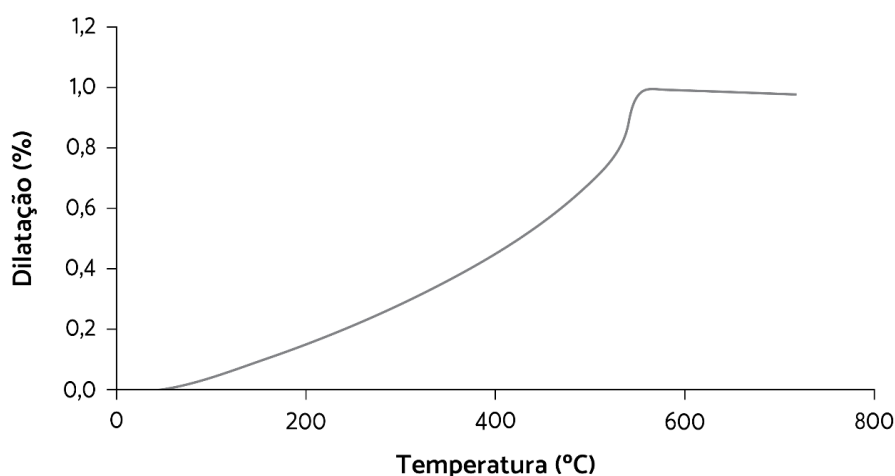
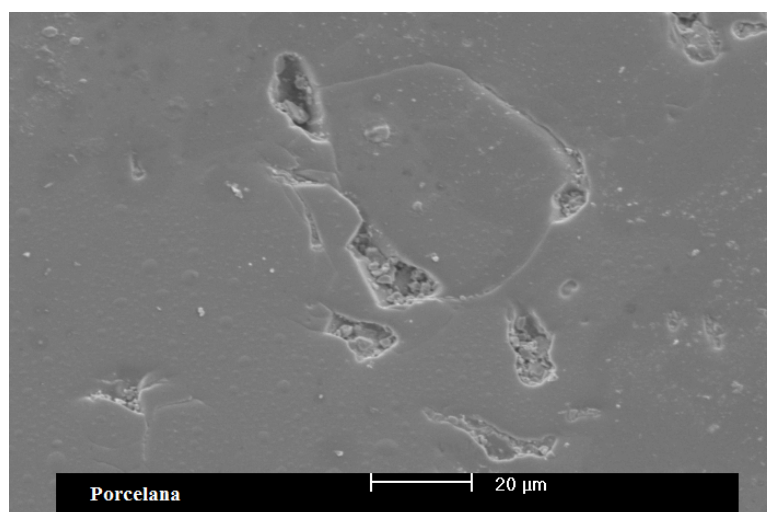


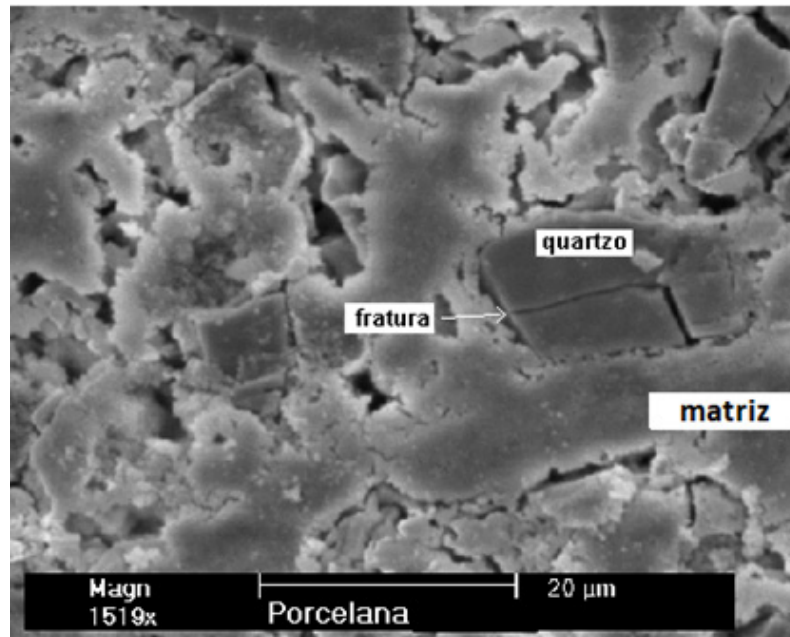
FIGURA 6.12 Curva dilatométrica do quartzo hialino (monocristalino) mostrando uma expansão linear acentuada em ~573°C.

As Figuras 6.13 e 6.14 ilustram a fratura na matriz vítrea e no grão de quartzo, respectivamente. As trincas geradas podem limitar a resistência mecânica de uma peça, principalmente quando estão interconectadas. A dimensão da trinca é ditada pelo tamanho de partícula, pela composição da fase vítrea, pela taxa de resfriamento e pela quantidade de quartzo. Na literatura, foi mostrado que a seleção da distribuição granulométrica do quartzo é a chave à tenacificação e à maximização da resistência mecânica das porcelanas (Bragança, 2006).



Fonte: Bragança, 2002.

FIGURA 6.13 MEV. Porcelana tradicional. Observa-se fratura na matriz vítrea ao redor do grão de quartzo.



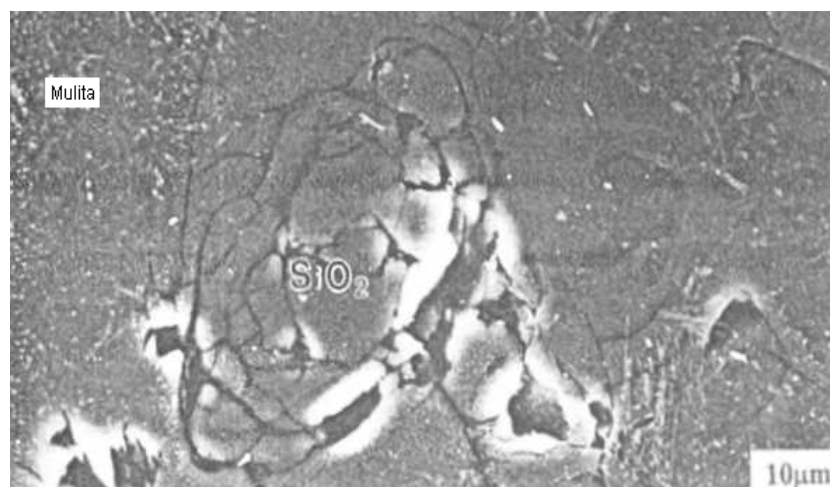
Fonte: Bragança, 2002.

FIGURA 6.14 MEV. Porcelana, ataque com HF 40% por 5 segundos. Observa-se a fratura no grão de quartzo.

Como dito, as trincas são formadas em consequência da relaxação da tensão entre os grãos de quartzo e a fase vítrea, em razão da diferença de expansão térmica do quartzo (coeficiente de expansão linear de $23,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) e do vidro (coeficiente de expansão linear de $3,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), no intervalo de temperatura de resfriamento entre 600 e 500°C. A trinca em um grão de quartzo está diretamente relacionada com o tamanho do grão, de modo que grãos maiores que 30 µm têm tendência a fraturar (Iqbal, 1999).

A presença de cristobalita é incomum em louças, sendo difícil a formação de quantidade significativa dessa fase, devido às temperaturas de queima relativamente baixas, inclusive na fabricação da porcelana dura. A inversão da cristobalita- β à cristobalita- α , entre 250°C e 225°C, produz uma variação volumétrica de aproximadamente 5%. Entretanto, a maior barreira de energia de ativação faz com que essa transformação dificilmente cause danos à estrutura da peça, diferindo, portanto, do que ocorre na inversão do quartzo (Carty, 1998).

Na Figura 6.15, o aspecto de múltiplas fraturas em uma partícula de quartzo indica sua possível transformação em cristobalita. Nota-se também a presença de mulita em uma matriz vítrea de silicato de potássio, segundo os autores (Iqbal, 2000).



Fonte: Iqbal, 2000.

FIGURA 6.15 MEV. Grão de quartzo mostrando fratura intensa, sugerindo transformação parcial em cristobalita. Temperatura de 1500°C.

6.3.1.3 Reações do feldspato

A temperatura de fusão do fundente feldspático varia em função de sua constituição mineral (albita, nefelina, microclínio, anortita, entre outros), mas, em geral, a fusão dos feldspatos alcalinos está completa em $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ e, acima de 1200°C , não é encontrada quantidade significativa dessa fase. A temperatura exata da fusão vai depender da razão Na/K do mineral: o feldspato puro de potássio funde a 1150°C , e o feldspato puro de sódio funde a 1050°C (Reed, 1995). Deve-se notar que os resultados em experimentos práticos mostraram uma diferença marcante em relação aos dados previstos pela termodinâmica, tanto na temperatura de fusão e formação da fase vítrea quanto na formação/dissolução das fases minerais (Baccarin, 2021).

A relação da fase vítrea com a temperatura de queima pode ser vista na Figura 6.16. Nesta, observa-se que, a 1240°C , a porcelana apresenta porosidade aberta, não estando ainda gresificada; entre 1340°C e 1380°C , a fase vítrea recobre toda a peça, podendo-se notar a presença de poros fechados, um pouco maiores na segunda temperatura; a 1420°C , os poros tornam-se bem maiores ($> 100\ \mu\text{m}$), portanto, há um “excesso de temperatura” (energia térmica), resultando no decréscimo da densidade da peça.

De acordo com Kingery (1976), a temperatura de queima ideal é proporcional às maiores densidades obtidas. Assim, a melhor temperatura de queima pode ser relacionada à composição, à quantidade e às propriedades da fase vítrea formada, como a viscosidade e a tensão superficial.

A fase líquida proporciona a retração das peças e a redução da porosidade. Ela deve preencher todos os poros, as trincas e os defeitos, e sua composição (viscosidade) deve dificultar/impedir um aumento significativo do tamanho dos poros, o que depende também da temperatura de queima. Os poros fechados assemelham-se a bolhas em um líquido, como é ilustrado na Figura 6.16. Por outro lado, a presença de poros pequenos e perfeitamente arredondados não é deletéria às propriedades mecânicas das peças, conforme os apontamentos de Kobayashi (1992).

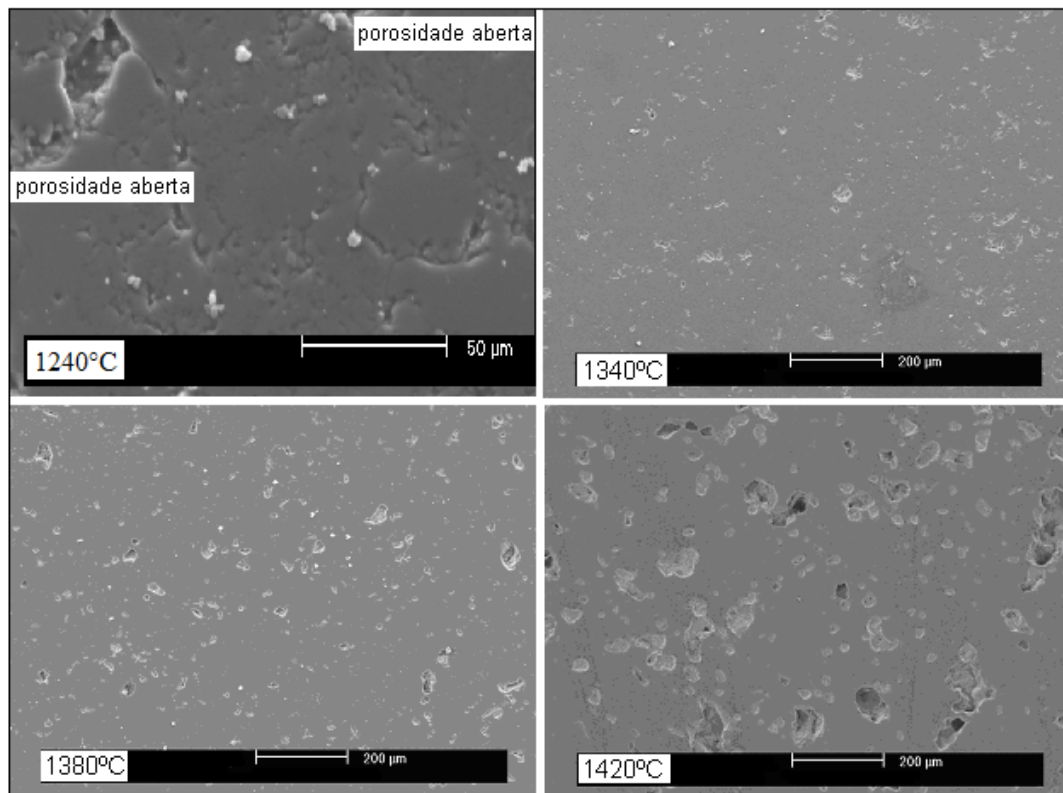


FIGURA 6.16 MEV. Porcelana queimada a 1200°C (abs. água = 5,5%), 1340°C (a.a. = 0,34%), 1380°C (a.a. = 0,22%) e 1420°C (a.a. = 0,59%).

A presença de poros muito grandes, na microestrutura, explica a diminuição da densidade de peças queimadas em temperaturas muito altas, o que sempre deve ser evitado. Os poros são formados nas regiões do feldspato

que contêm os grupos oxidrila e nitrogênio, mas são mais numerosos nas regiões das partículas remanescentes de argila do que na região do vidro derivado do feldspato. Isso sugere que os poros grandes se formam na região de menor viscosidade (feldspato fundido), nos estágios iniciais da sobrequeima, e se movimentam, como bolhas que se agitam em um líquido, até encontrarem algum obstáculo (partícula de quartzo, trincas, etc.) – na Figura 6.17A se observa uma “bolha” adjacente a uma trinca – ou uma região de maior viscosidade. Ademais, em temperaturas mais altas, a redução da viscosidade facilita o fluxo desses gases que acabam ficando retidos na região mais viscosa, onde havia maior concentração de partículas de argila (região de relictos de argila e/ou “argila fundida”). A expansão do gás do poro contrabalança a retração de queima, podendo levar ao aumento de volume da peça na sobrequeima, um fenômeno conhecido como “inchaço” (*bloating*) (Carty, 2002).

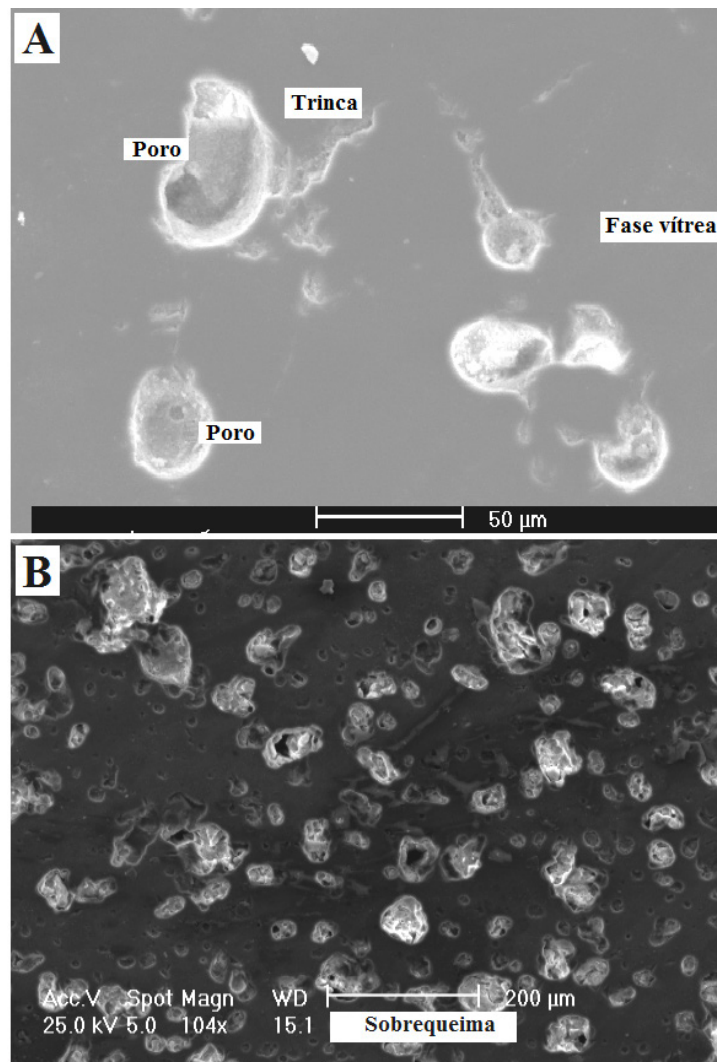


FIGURA 6.17 MEV. A: poros esféricos e grandes. B: morfologia típica de sobrequeima.

O estágio final de sinterização envolve poros esféricos e isolados porque a pressão dentro do poro é menor do que a do vidro adjacente (Francis, 2016). Os poros são esféricos quando o meio é isotrópico, mas as condições de não-equilíbrio e a variação da composição química local podem levar a uma microestrutura heterogênea. O aumento da temperatura acarreta o aumento na pressão do gás dentro do poro. Isso pode causar o aumento do diâmetro dos poros e a expansão de volume da peça, tipicamente de sobrequeima (Figura 6.17B). Pode-se observar, poros de formato bem arredondados na Figura 6.17A. O inchaço de uma peça é principalmente consequência da expansão do poro devido às altas temperaturas, sendo esse efeito mais importante do que a geração de gás, como se acreditava no passado (Moreno-Maroto, 2020).

No caso das faianças e do grês, as temperaturas de queima são bem inferiores às da porcelana. No entanto, o aspecto das microestruturas em relação à gresificação é similar às microestruturas apresentadas na Figura 6.16, ou seja, porosidade aberta, poros fechados pequenos e poros maiores, conforme a temperatura de queima. O fenômeno de expansão dos poros (inchamento), citado anteriormente, pode ocorrer devido à presença de fundentes mais enérgicos e/ou sempre que a temperatura for excessivamente elevada, formando uma microestrutura com poros grandes, como mostrado na Figura 6.17. As fases presentes após a queima dessas louças são, em geral, o quartzo e a mulita, mas outras fases podem se formar, dependendo do fundente empregado (Tabela 6.2).

TABELA 6.2 Fases cristalinas formadas na queima de argila (50%), quartzo (25%) e fundente (25%). Queima de 1140-1220°C.

Fundente	Fases após a queima
Albita	Quartzo, mulita, albita (residual)
Feldspato potássico	Quartzo, mulita
Wollastonita	Quartzo, anortita
Rocha com Espodumênio	Quartzo, mulita, cristobalita
Talco	Quartzo, mulita, cordierita, cristobalita

Fonte: Lengler, 2006.

Fundentes que aportam o óxido de cálcio, como a wollastonita, o calcário calcítico e as argilas calcárias, tendem a formar anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Já os fundentes que fornecem o óxido de magnésio, como o talco, o calcário dolomítico e a magnesita, levam à formação de cordierita ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$). Essas fases influenciam algumas propriedades, como a expansão dilatométrica e a resistência mecânica. A cordierita é uma fase bem conhecida por seu baixo coeficiente de expansão térmica, sendo desejável no grês utilizado para forno e fogão, já que aumenta a resistência ao choque térmico. Na gresificação, o mais importante são as propriedades da fase vítrea em relação à temperatura de queima, para se obter a densificação desejada.

6.3.1.4 Reações no corpo triaxial

No trabalho experimental de Iqbal e Lee (2000), foi utilizada uma massa de 30% de quartzo, 55% de caulim e 15% de sienito nefelínico (mineral predominante é o microclínio, com cerca de 10% de nefelina). A análise da evolução das fases durante a queima é mostrada na Tabela 6.3. Os autores fizeram as análises por difratometria de raios X (DRX), a partir de amostras retiradas do forno e resfriadas rapidamente em água, de modo que a estrutura cristalina fosse "congelada".

TABELA 6.3 Fases de uma porcelana queimada em várias temperaturas, mantida na temperatura máxima por 3 horas e resfriadas rapidamente.

Temperatura (°C)	Fases presentes
Crua	Quartzo- α , caulinita, microclínio e nefelina
600	Quartzo- α , nefelina, microclínio
700	Quartzo- α , nefelina, microclínio, sanidina
800	Quartzo- α , nefelina, microclínio, sanidina
900	Quartzo- α , nefelina, microclínio, sanidina
1000	Quartzo- α , nefelina, microclínio
1100	Quartzo- α , nefelina, microclínio, mulita e vidro
1200	Quartzo- α , mulita e vidro
1300	Quartzo- α , mulita e vidro
1400	Quartzo- α , mulita e vidro
1500	Quartzo- α , mulita, cristobalita e vidro

Fonte: Iqbal, 2000.

Na Tabela 6.3, a caulinita desaparece a 600°C. Como já mencionado, a metacaulinita é uma fase amorfa, não sendo detectada por difração de raios X e, desse modo, não aparece na Tabela 6.3. A formação da sanidina (uma mistura de feldspatos alcalinos, ver Capítulo 2) dá-se a 700°C e desaparece a 1000°C. O microclínio e a nefelina são dissolvidos acima de 1100°C. A partir de 1200°C, as fases presentes são somente a mulita, o quartzo- α e o vidro. A análise do espectrograma da DRX revela que a altura do pico do quartzo começa a diminuir a partir de 1200°C, devido à sua dissolução parcial, conforme descrito por Iqbal e Lee (2000). A mulita surge a 1100°C e sua presença permanece até a temperatura máxima (1500°C). Nessa mesma temperatura, forma-se a cristobalita.

As reações mostradas podem ser comprovadas por diversas técnicas analíticas, como a DRX (Tabela 6.3), a análise térmica diferencial, a análise termogravimétrica, a dilatometria e a microscopia eletrônica munida de análise química por EDS, entre outras. A Figura 6.18 mostra a curva dilatométrica com as seguintes transformações: a 120°C, perda da água adsorvida; em ~570°C, desidroxilação da caulinita e expansão do quartzo; em ~900°C, início da retração da peça.

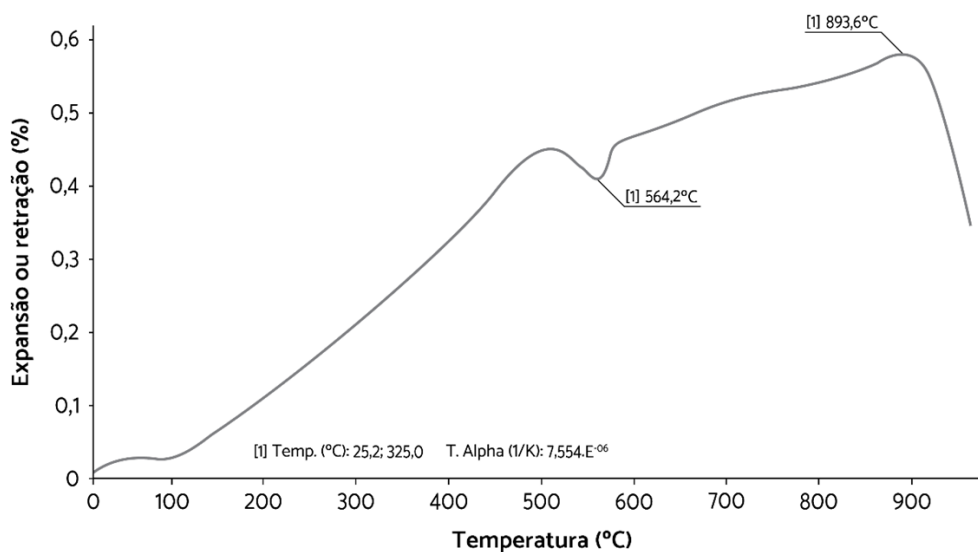
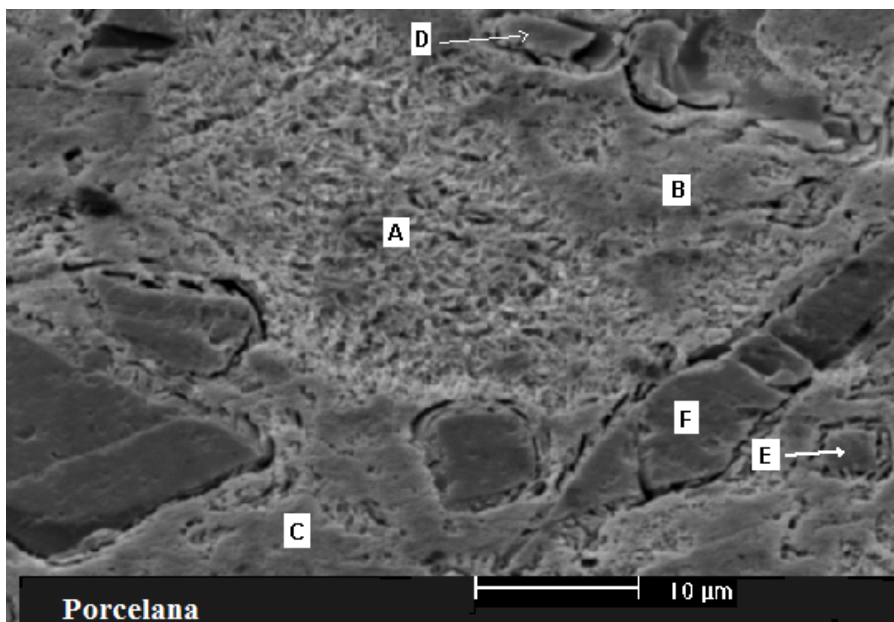


FIGURA 6.18 Curva dilatométrica linear de um grês (queima da peça a verde).



Fonte: Bragança, 2002.

FIGURA 6.19 MEV. Porcelana tradicional queimada a 1340°C e atacada com ácido fluorídrico a 20% por 10 segundos. Pontos selecionados para análise de A a F na Tabela 6.4.

Na Figura 6.19, mostra-se a microestrutura de uma porcelana, estando marcadas as regiões e partículas analisadas por EDS. A análise de cada uma delas é apresentada na Tabela 6.4.

TABELA 6.4 Relação entre a análise química (EDS) e as fases formadas, conforme a Figura 6.19.

Pontos (Fig. 6.18)	Região	Elementos	Fase Principal	Fase Secundária
A	Feldspato	Si, Al, O, K, Na	Mulita secundária	Fase vítrea,
B	Argila	Si, Al, O	Mulita primária	Relictos de argila
C	Argila	Si, Al, O	Mulita primária	Relictos de argila
D	Partícula clara	Si, Al, O	Relictos de argila	
E	Partícula clara	Si, Al, O	Relictos de argila	
F	Partícula escura	Si, O	Quartzo	

A análise química (Tabela 6.4) mostra a presença dos elementos silício (Si), alumínio (Al), potássio (K), sódio (Na) e oxigênio (O). De acordo com a literatura e a análise da morfologia das fases formadas, a análise elementar pode ser relacionada com a presença das fases como o quartzo, a mulita, a argila (relictos), o feldspato (relictos) e ainda a fase amorfa restante na matriz, caso essa não tenha sido dissolvida pelo ácido utilizado no processo de ceramografia (ver Capítulo 12).

À medida que o corpo começa a esfriar, a deformação pirolástica e a relaxação na fase vítrea impedem o desenvolvimento de uma tensão de magnitude significativa até que a temperatura de transição vítrea seja alcançada. Passando por essa temperatura, uma maior tensão se desenvolve, devido às diferenças de contração térmica entre a fase vítrea e as fases cristalinas (como a mulita e o quartzo). Alguma tensão residual também pode ser formada na estrutura final, quando gradientes térmicos significativos são estabelecidos.

As porcelanas podem apresentar deformação pirolástica na queima rápida em decorrência de gradientes na taxa de sinterização em diferentes locais em uma mesma peça (Mörtel, 2000). Isso pode ser atribuído às diferenças na densidade de empacotamento e consequente variação da condutividade térmica. Em outra pesquisa, constatou-se que a deformação pirolástica é influenciada pela viscosidade local na fase vítrea (em uma microrregião), sendo essa propriedade mais importante do que a viscosidade global (Carty, 2002). Esses fatos ressaltam a importância dos cuidados necessários a uma boa uniformidade microestrutural durante a preparação do corpo cerâmico a verde, a fim de se evitar a deformação da peça na queima.

A composição química da fase vítrea pode variar de acordo com a região analisada, o que foi comprovado por análise em MEV/EDS. O aumento da concentração de sílica, próximo a uma partícula de quartzo, e a variação do teor de álcalis e de outros compostos, em diferentes pontos na fase vítrea, foram observados em diversas pesquisas (Ohyra, 1999; Iqbal, 1999). A eficiência do processo de mistura das matérias-primas interfere na formação de mulita, como demonstrado experimentalmente (Lee, 2001). Desses trabalhos, conclui-se que a otimização do processo de preparação das matérias-primas é fundamental para aumentar a homogeneidade microestrutural (incluindo a composição da fase vítrea) durante o processo de queima, o que propicia um melhor controle das propriedades finais. A utilização de fundentes com menor tamanho de partícula pode igualmente contribuir para se alcançar esse objetivo.

O tipo, a proporção e a perfeita distribuição das fases, na microestrutura, determinam as propriedades finais das peças, como a resistência mecânica, a resistência à deformação pirolástica, a translucidez, entre outras. O controle das reações que ocorrem na queima depende, portanto, de cuidados específicos da produção, já que a almejada "microestrutura homogênea" será o resultado da soma da qualidade de cada etapa do processo produtivo (ver também o Item 6.1.1).

6.3.1.5 Reações de matérias-primas secundárias e das principais impurezas contidas nas matérias-primas

As transformações da caulinita foram apresentadas anteriormente, mostrando-se sua decomposição (desidroxilação) e posterior transformação em sílica amorfa e mulita. Outros argilominerais, como por exemplo, a illita, a clorita e a montmorilonita, também sofrem essas transformações. No entanto, as temperaturas de reação são diferentes e ocorrem algumas mudanças na constituição e na composição química dos minerais formados. Além disso, os polimorfos da caulinita (como a haloisita), em função da variação na cristalinidade, têm diferentes temperaturas de transformação em metacaulinita. Felizmente, as variações na queima são pequenas, a menos que haja uma diferença muito grande na proporção desses minerais entre bateladas.

Normalmente, a análise química é suficiente para se detectar as diferenças nos teores dos óxidos fundentes advindos das matérias-primas, os quais afetam mais intensamente o ciclo de queima, em relação à variação dos minerais, supracitada. É claro que uma análise mineralógica precisa é sempre útil, inclusive no controle de outras etapas do processamento. Em alguns casos, a diminuição da taxa de aquecimento pode ser recomendável quando ocorre a troca de matérias-primas na formulação.

As principais impurezas nas matérias-primas, descritas no Capítulo 2, são a sílica, os feldspatos, as micas, os carbonatos, a hematita, o rutilo, etc. Embora a sílica (quartzo) faça parte do sistema triaxial, sua presença em outra matéria-prima, como no feldspato, pode apresentar um teor variável; é considerada, portanto, uma impureza. O mesmo vale para outros compostos. As impurezas que contêm óxidos alcalinos vão reagir incorporando-se à fase vítrea e formando silicatos e aluminossilicatos alcalinos. Por conseguinte, o teor delas deve ser controlado, com o propósito de não afetar a taxa de sinterização. Mais preocupante, no entanto, é a presença de compostos que formam íons colorantes livres (Fe e Ti), cujo teor deve ser rigidamente controlado para não influenciar na cor de queima.

TABELA 6.5 Reações na queima de materiais com perda de voláteis.

Mineral/Composto químico	Temperatura de transformação (°C)	Descrição
Illita*	150-350	Perda de água ligada entre as camadas de argila
	450-900	Perda de água cristalina
Esmectita*	200	Perda de água ligada entre as camadas de argila
	500-600	Primeira perda de água cristalina
	800	Segunda perda de água cristalina
Clorita*	500-600	Primeira perda de água cristalina
	800	Segunda perda de água cristalina
Talco+	700-1050	Perda de água
Carbonatos+	750-1050	Perda de CO ₂
Sulfatos+, Sulfetos++	950-1100	Perda de SO ₂ e reação com vapores dos produtos da combustão**
Fluoretos e minerais contendo flúor	700-1050+ 800-1150++	Formação de Fluoreto de hidrogênio (HF), reação com vapores dos produtos da combustão**

Fonte: * Sacmi, 2010; +Fortuna, 2000; ++Hermann, 1989. **podem levar a reações deletérias à estrutura dos refratários que revestem os fornos.

A presença de materiais que geram voláteis ao se decomporem termicamente deve ser observada cuidadosamente. A saída de gases pode gerar porosidade no corpo e bolhas ou furos no esmalte. Esses fenômenos são críticos na monoqueima, mas podem afetar também a qualidade das peças na biqueima. A Tabela 6.5 apresenta as

principais matérias-primas que geram gases ou vapores em um ciclo de queima.

A temperatura exata de decomposição e de saída de voláteis depende da origem da matéria-prima, sua granulometria, da taxa de aquecimento e da atmosfera de queima. Consequentemente, para diminuir os defeitos advindos da saída de voláteis, deve-se:

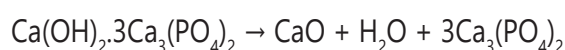
- Avaliar a troca de matéria-prima;
- Aumentar a eficiência de moagem;
- Reduzir a taxa de aquecimento ou aumentar o tempo de patamar;
- Aumentar o tempo em atmosfera oxidante (porcelana dura).

A saída dos gases/vapores deve ser completa antes da vitrificação do corpo e da fusão dos esmaltes, cujas temperaturas de ocorrência podem ser determinadas por análise dilatométrica. A temperatura de saída dos voláteis pode ser obtida por análise termogravimétrica, a qual fornece também a quantidade em peso em relação à temperatura. Uma análise qualitativa dos gases (CO₂, H₂O, etc.) pode ser feita por espectrometria de massas acoplada à termobalança.

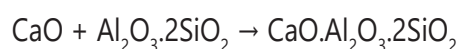
6.3.1.6 Reações de queima na porcelana de ossos

A receita tradicional inglesa da porcelana de ossos é de 50% de cinzas ósseas, 25% de caulim e 25% de fundente. Originalmente, era utilizada, como fundente, a rocha da Cornualha (*Cornish Stone*), mas atualmente foi substituída por feldspato ou sienito nefelínico. Algumas vezes, tem-se a adição de pequenas quantidades de outras matérias-primas, como quartzo e argilas plásticas, para o aumento da resistência pirolástica ou da plasticidade da massa, respectivamente.

As reações do caulim e do feldspato na porcelana de ossos são similares às reações que ocorrem na queima de outras louças. As propriedades da porcelana de ossos, consequentemente, são diferenciadas pela presença das cinzas de ossos. O principal papel dessa matéria-prima é formar fases cristalinas características. Seu constituinte principal é a hidroxiapatita (Ca(OH)₂.3Ca₃(PO₄)₂) que, ao se decompor, forma o óxido de cálcio (CaO) e o fosfato-β tricálcico (Ca₃(PO₄)₂), de acordo com a seguinte reação (Rado, 1981):



A cal liberada durante o processo reage rapidamente com o aluminossilicato oriundo da decomposição da caulinita (Al₂O₃.2SiO₂), formando anortita (CaO.Al₂O₃.2SiO₂):



Para as reações acima, considera-se que todo o óxido fosfórico é consumido na formação de fosfato-β tricálcico. No entanto, outra rota de reação é possível, em que o óxido fosfórico também atua na formação da fase vítrea. O tema ainda é controverso, já que somente alguns autores encontraram fósforo na composição da fase vítrea. O óxido de fósforo livre é produzido de acordo com a seguinte reação:

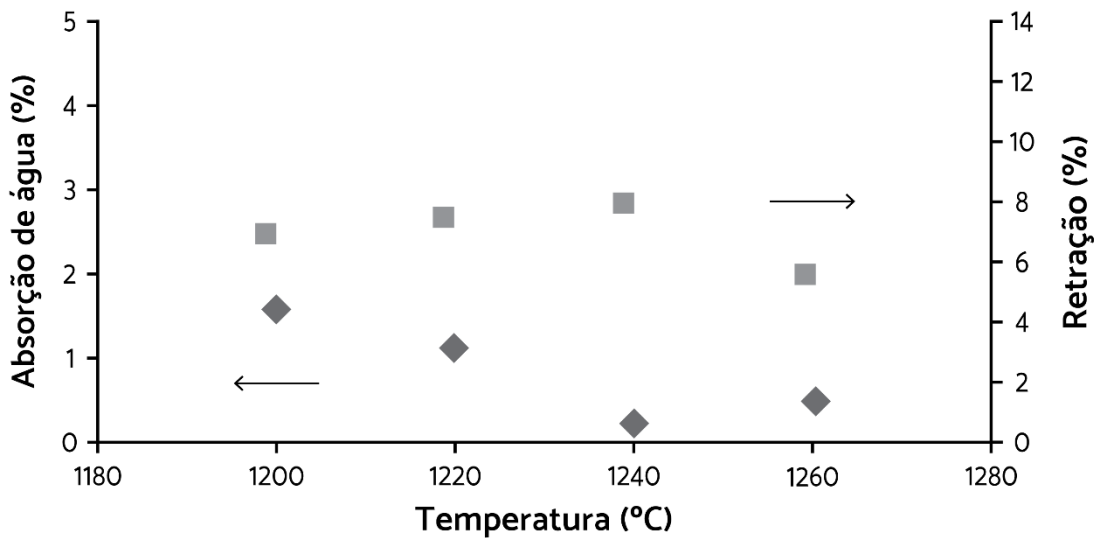


Atenção especial deve ser dada à qualidade dos ossos calcinados, os quais devem ser fornecidos por empresa especializada. Por exemplo, a renomada empresa americana Lenox importa cinza de ossos da Europa. O osso calcinado em temperatura mais baixa (~800°C) aumenta a plasticidade da massa, mas prejudica o empacotamento (o diâmetro médio de partícula após a moagem é maior), por conseguinte, ocorre o aumento da porosidade a verde e da retração de queima. Ossos calcinados a temperaturas de ~1000°C pouco contribuem à plasticidade, levam

mais tempo na moagem, mas produzem granulometria mais fina (Cooper, 1995). A temperatura de calcinação de 1000°C é recomendada por diversos autores.

A distribuição de tamanho de partícula do osso calcinado é um dos principais fatores que determina a qualidade do material produzido. A cinza de ossos comercial é fornecida à indústria de porcelanas em distribuição de tamanho de partículas de 90% < 14 µm. O controle de uma boa calcinação pode ser feito pela medição da massa específica das partículas do osso moído, da área superficial ou do tamanho de cristalito (Rado, 1981).

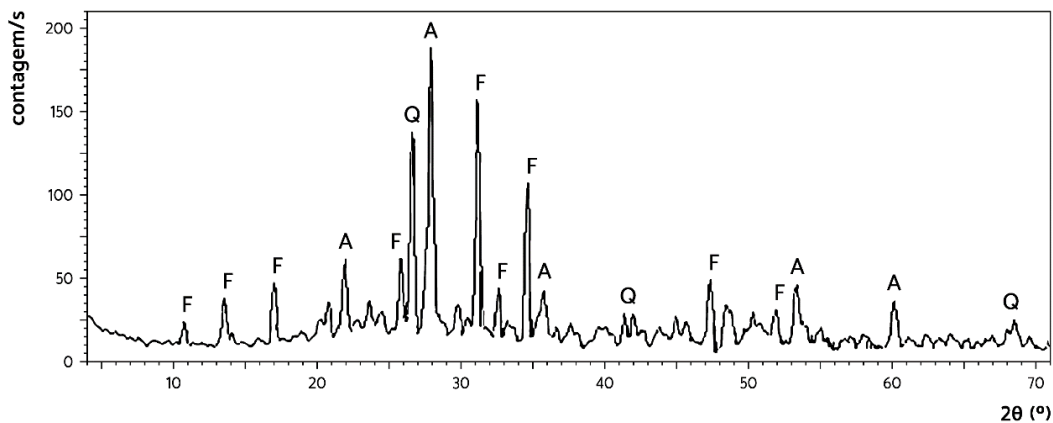
A maior desvantagem do uso de cinzas de ossos em porcelanas é certamente a estreita faixa de sinterização. Em porcelanas comuns (principalmente a porcelana dura), a dissolução de quartzo mantém a viscosidade alta na fase vítrea, concomitantemente ao aumento da temperatura de queima, evitando a deformação pirolástica das peças (Schüller, 1979). A queima da porcelana de ossos exige o controle rigoroso dos parâmetros do processo, uma vez que a vitrificação ocorre dentro de um intervalo de cerca de 15 a 30°C. A temperatura máxima de queima é crítica e geralmente fica entre 1220 e 1260°C, como pode ser visto na Figura 6.20.



Fonte: Ballvé, 2010.

FIGURA 6.20 Porcelana de ossos. Retração linear e absorção de água em função da temperatura.

A composição global da porcelana de ossos se situa na região do eutético de 11% de fosfato tricálcico, 38% de sílica e 51% de anortita, com uma temperatura de fusão de 1290 ± 5°C. Se a queima procede lentamente, em temperaturas pouco acima de 1250°C, ocorre a deformação das peças. Portanto, a queima deve ser realizada sem atingir o equilíbrio, formando as conhecidas fases finais dessa porcelana – a anortita, o fosfato tricálcico e um vidro silicoso –, podendo permanecer o quartzo. A análise das fases minerais, via DRX, são apresentadas na Figura 6.21.



Fonte: Bragança, 2006.

FIGURA 6.21 Difratograma da porcelana de ossos. Fosfato tricálcico (F), quartzo (Q) e anortita (A).

Na queima rápida, a composição da fase vítrea muda conforme a (micro) região investigada, do mesmo modo que em outras louças (ver Item 6.3.1.4). A análise da composição química da fase vítrea, por EDS, mostrou teores de Si, Al, Ca e Na bem variados tanto para áreas distintas na microestrutura quanto para pontos dentro de uma mesma região. Por exemplo, para pontos localizados entre os cristais de fosfato tricálcico e os de anortita, o teor de óxido de cálcio variou entre 30 e 50% em análise em MEV/EDS (Iqbal, Messer, Lee, 2000).

O fato de não ser atingido o equilíbrio da composição da fase vítrea, durante a queima, aumenta a complexidade para se determinar a condição experimental ideal de sinterização, resultando em uma maior dificuldade para se obter um amplo intervalo de queima e, ao mesmo tempo, uma redução da temperatura inicial de gresificação. Além disso, uma má escolha na relação entre temperatura e composição da massa pode levar facilmente a distorções, empenamento ou surgimento de bolhas nas peças queimadas.

A ausência de mulita na porcelana de ossos é explicada pela reação mais favorável e rápida do óxido de cálcio com o metacaulim, formando a anortita (Rado, 1981). As fases cristalinas da porcelana de ossos e a microestrutura mostrando o fosfato tricálcico e a anortita são apresentadas na Figura 6.22.

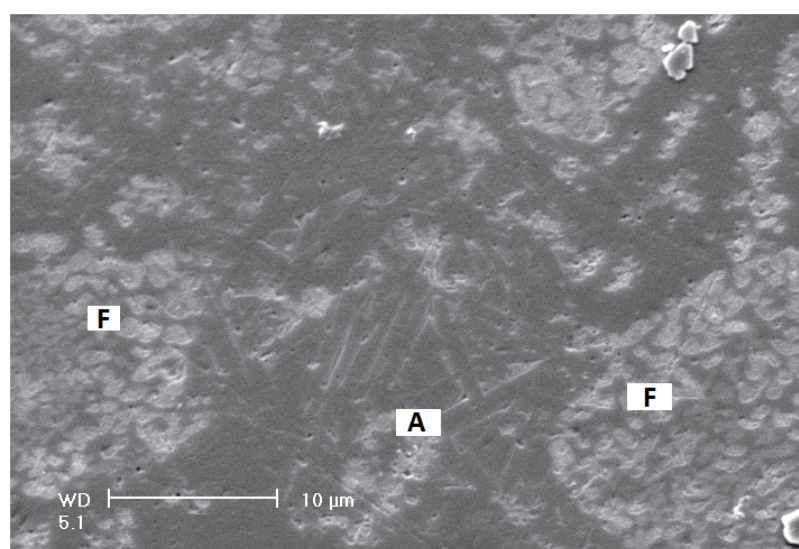


FIGURA 6.22 MEV. Porcelana de ossos. Observa-se os cristais de fosfato tricálcico (F) e a anortita (A).

6.3.1.7 Reações das faianças na queima

As principais composições de faianças podem ser divididas em 3 grupos: argilosas, argilosas calcárias e triaxiais. Muitas reações já foram vistas, já que as matérias-primas são semelhantes às utilizadas nas formulações de outros produtos. De tal modo, veremos somente uma breve descrição, considerando as principais reações de cada grupo.

As faianças comuns ou argilosas são formuladas com misturas de argilas de teor de ferro não muito elevado e, por vezes, com areias quartzosas. Seus principais componentes são a caulinita e o quartzo, podendo apresentar em menor quantidade outros argilominerais e algumas impurezas. As principais transformações desses materiais foram descritas anteriormente: decomposição da caulinita e posterior transformação em sílica amorfa e mulita; transformações polimórficas do quartzo; e fusão das impurezas, compondo a fase vítrea e formando silicatos e aluminossilicatos alcalinos. Em consequência das menores temperaturas de queima empregadas na produção das faianças, em relação às outras louças, a cristalização de novas fases, a dissolução de quartzo, etc., são bem menos intensas. A principal diferença, no entanto, é a menor quantidade de fase vítrea (e/ou fase vítrea muito viscosa), insuficiente para preencher toda a porosidade, de modo que as peças fiquem porosas e mais leves (Rado, 1988). É claro que a leveza de um item depende também de sua espessura.

Basicamente, a influência da menor temperatura de queima, comentada no parágrafo anterior, explica as di-

ferenças nas reações das faianças (nos três grupos de formulação supracitados) em comparação às demais louças. Todavia, é ainda necessária uma explicação mais pormenorizada da queima de carbonatos e outros materiais calcínicos, que compõem a formulação do segundo grupo.

As faianças argilosas calcárias têm como diferencial, em sua formulação, as matérias-primas que aportam o óxido de cálcio na massa. Argilas com elevado teor de carbonatos não são abundantes no Brasil, por conseguinte, é mais comum o uso de rochas calcárias. No Capítulo 2, foi mencionado que essas rochas sedimentares carbonatadas são constituídas basicamente por calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). A calcita predomina nos calcários calcínicos. A presença em maior quantidade da dolomita caracteriza os calcários magnesianos ou dolomíticos. A magnesita (MgCO_3) é raramente utilizada. O efeito do óxido de cálcio na massa é similar ao de outros óxidos fundentes, promovendo a formação de fase vítrea em reação com a sílica, a alumina e óxidos de metais alcalinos. Entretanto, as quantidades devem ser pequenas em uma formulação, por dois motivos:

- A geração de CO_2 pode levar a defeitos, como poros e, até mesmo, furo em esmalte;
- São fundentes muito enérgicos, pois reduzem acentuadamente a temperatura de queima e diminuem o intervalo de gresificação.

O incremento de carbonato em uma massa de 5 a 10% leva ao aumento da absorção de água e a uma demora ao início da sinterização. Após esse "atraso", a vitrificação ocorre mais rapidamente (Barba, 2002). A reação de decomposição dos carbonatos é fortemente endotérmica, o que explica a diminuição calórica, necessária ao início da sinterização:



Quando bem dosados, os calcários propiciam boas propriedades às faianças, como o ajuste da porosidade, um intervalo de queima amplo, o aumento da alvura e a redução da expansão por umidade. Deve-se ter o cuidado de se projetar a queima em temperaturas, em geral, inferiores a 1100°C , do contrário, ocorre a rápida deformação das peças (Barba, 2002). Essas características são uma consequência da formação de silicatos e de aluminossilicatos de cálcio e, excetuando-se o atraso na temperatura de início da sinterização, todas elas podem ser alcançadas pelo aumento de CaO na massa. O óxido de cálcio pode ser oriundo de outras fontes, como da wollastonita (CaSiO_3), a qual apresenta a vantagem de não gerar gases na queima, mas, em contrapartida, tem maior custo que os calcários. Vale destacar que o aumento da resistência à expansão por umidade é especialmente importante nas faianças, as quais, por sua maior porosidade, são mais susceptíveis ao defeito de gretagem do esmalte (ver Capítulo 9).

6.3.2 A sinterização das partículas

Existem diversas formas de promover a ligação interparticular em materiais cerâmicos, a qual pode ocorrer por diferentes processos:

- Reação de hidratação: age na ligação do cimento comum e da cal;
- Ligação por meio de resinas e de ligantes orgânicos: é muito utilizada na união de peças de diversos materiais e para promover a ligação temporária nos corpos cerâmicos a verde;
- Fusão e solidificação: são empregadas na produção de peças poliméricas, de metais e de vidros;
- Forças eletrostáticas entre partículas: são responsáveis pela ligação de aglomeração, como na secagem de argilas;
- Ligação cerâmica (sinterização): ocorre na queima dos produtos cerâmicos em temperaturas elevadas.

Na sinterização, ocorre a ligação definitiva das partículas por meio do aquecimento, formando a ligação cerâmica e consolidando o formato da peça. A sinterização envolve as fortes ligações primárias iônicas e covalentes (fenômeno químico) e as fracas ligações secundárias ou de van der Waals (fenômeno físico). Na maioria dos pro-

duto, aumenta a resistência mecânica, a condutividade térmica, a densidade, a translucidez, etc. As propriedades que se alteram durante a sinterização são o resultado da modificação de tamanho, da forma e da quantidade de fases, à medida que a temperatura chega a um valor em que o transporte de massa ocorre, eliminando a maior parte da porosidade.

Na sinterização de uma peça, forma-se uma ligação por meio de uma fase líquida ou pela difusão no estado sólido. A ligação cerâmica procede devido à presença de silicatos de baixa temperatura de fusão (sinterização líquida), ou na ausência desses, na denominada sinterização sólida, pela coalescência das partículas por difusão atômica. A primeira predomina na queima de cerâmicas tradicionais, e a segunda, em cerâmicas avançadas. Assim, em nosso caso, detalharemos a sinterização líquida e falaremos apenas brevemente da sinterização sólida, a fim de facilitar o entendimento pela diferenciação entre ambas.

6.3.2.1 Sinterização líquida

A sinterização líquida é conhecida, principalmente, pela queima de matérias-primas contendo silicatos, cuja fusão forma a chamada fase vítrea. No entanto, diversos materiais, incluindo aqueles que não utilizam silicatos, podem empregar um sistema em que uma matéria-prima funde em uma temperatura mais baixa que as demais, de maneira que a fase líquida formada envolve todas as partículas, preenche a porosidade e, ao resfriar, cimenta (une) as partículas, consolidando o corpo. Por esse motivo, as louças são queimadas acima da linha *solidus* de parte de seus componentes no diagrama de equilíbrio, de modo a formar uma quantidade apreciável de líquido, normalmente chegando a um teor de 50% da composição da microestrutura.

Por simplicidade, a fase vítrea é denominada como “vidro líquido” durante a queima, ou “vidro”, após o resfriamento da peça até a temperatura ambiente. A analogia é interessante, pois as cerâmicas tradicionais têm um aspecto vítreo, uma sonoridade e a impermeabilidade de um vidro. Contudo, a temperatura de produção dessas cerâmicas é bem menor do que a dos vidros comerciais, em geral, de algumas centenas de graus. Essa vantagem advém do fato que somente parte de seus componentes precisam fundir (chegar ao comportamento de um líquido), diferentemente dos vidros que são produzidos por fusão total das matérias-primas.

O vidro líquido, formado na queima das louças, é extremamente viscoso, o que impede a deformação do produto. Ao resfriar, ele forma uma ligação vítrea muito resistente. De um modo geral, todas as cerâmicas brancas, seja uma faiança ou uma porcelana, são aquecidas acima do ponto de fusão de parte de seus componentes, ou da temperatura de fusão da reação entre eles (eutéticos). Essa parte que funde é formada da mistura dos materiais fundentes (como os feldspatos, os feldspatoides, os óxidos alcalinos, etc.), que vão formar a fase vítrea juntamente com sílica advinda da decomposição das argilas (Figura 6.23).

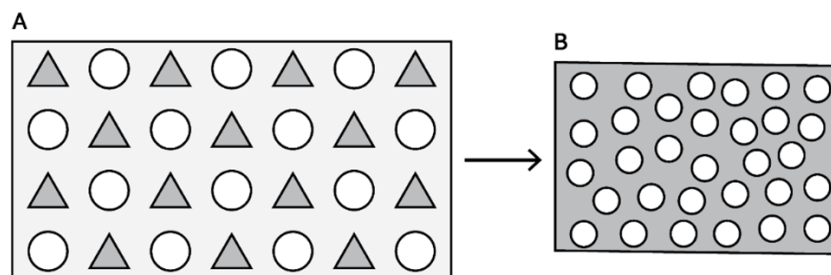


FIGURA 6.23 A: Partículas refratárias (círculos) e partículas fundentes (triângulos). B: fusão dos fundentes, dissolução parcial das partículas refratárias e retração da peça.

A fase vítrea comporta-se como um fluido que escorre e ocupa os espaços vazios entre as partículas mais refratárias (como o quartzo). Sua presença reduz a porosidade, aproxima as partículas – devido às forças de capilaridade (em razão da tensão superficial do líquido) – e retrai a peça, como mostra a Figura 6.24.

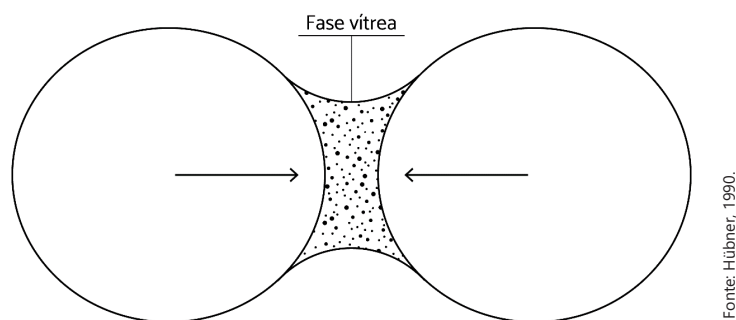


FIGURA 6.24 Aproximação de duas partículas na presença de uma fase líquida.

A sinterização por meio de um líquido viscoso é o principal processo de densificação de todas as cerâmicas tradicionais. O transporte de matéria ocorre por difusão química, mas a densificação ocorre principalmente pelo mecanismo de “fluxo viscoso”, o qual é fortemente dependente da viscosidade da fase vítrea, da tensão superficial e do ângulo de molhamento nas fases cristalinas. A taxa de dissipação de energia por fluxo viscoso é igual à taxa de ganho de energia com a redução da área de superfície, sendo essa, a força motriz da sinterização (Rahaman, 2007). O vidro líquido flui também sob a ação das forças capilares, o que auxilia o preenchimento da porosidade do corpo. Portanto, a formação da fase vítrea promove a densificação por fluxo viscoso, sendo que uma retração adicional ocorre, como dito, em função da capilaridade (Figura 6.24).

Na queima, as reações químicas são complexas, ocorrendo a dissolução e a cristalização de fases, o que depende da temperatura e da taxa de aquecimento ao longo da microestrutura. Durante esse processo, as reações são interrompidas, sem alcançar o equilíbrio termodinâmico do sistema. Em outras palavras, quando uma peça é produzida, a microestrutura final é obtida em condições de não equilíbrio termodinâmico (Iqbal, 1999; Iqbal, Messer e Lee, 2000). Esse fato explica a dificuldade de otimizar e padronizar o processo de queima para se obter as propriedades desejadas.

O leitor deve estar familiarizado também com o termo “sinterização sólida”. Na sinterização sólida, não há a formação (ou a preponderância) de uma fase líquida, predominando a difusão atômica no estado sólido. A sinterização sólida ocorre, via de regra, em temperaturas mais altas do que na sinterização líquida. Vários materiais, como cerâmicos elétricos e magnéticos, são produzidos por esse tipo de sinterização, pois, na presença de uma fase líquida, suas propriedades sofreriam alterações. Desde que o tempo seja suficiente em temperatura elevada, os átomos podem se movimentar por difusão, e as regiões de real contato entre as partículas podem aumentar, formando apenas uma interface no lugar das duas superfícies anteriores. Além disso, essa interface (agora contorno de grão) apresenta menor energia livre que as duas superfícies que lhe deram origem, daí a sua estabilidade termodinâmica. Os movimentos atômicos podem ocorrer por: vaporização de uma superfície e condensação em outra, difusão ao longo da superfície dos grãos e uma contra difusão de vazios e átomos ao longo dos grãos. Essa contra difusão aproxima o centro dos grãos e induz a uma contração durante a sinterização (Kingery, 1976).

Portanto, existem diferenças fundamentais entre o processo de sinterização sólida e o de sinterização líquida. A sinterização líquida, como explicado anteriormente, requer a presença de um material que forme uma fase líquida, aproximando as partículas. Já a sinterização sólida, ocorre basicamente por difusão em estado sólido.

A presença de uma fase líquida traz uma série de vantagens, tais como:

- A temperatura de queima é mais baixa;
- A densificação é mais rápida (o líquido é um meio mais rápido de transporte/difusão de material do que o sólido);
- O líquido funciona como um lubrificante, facilitando o rearranjo mecânico entre as partículas (e/ou grãos) do pó, e pode preencher os espaços vazios, aumentando a densidade;
- A força de capilaridade exercida nas partículas causa uma contração adicional.

Para a fase líquida ser efetiva, ela deve ter boa molhagem sobre o material cristalino, pequeno ângulo de contato, boa solubilidade do material da matriz, baixa viscosidade e baixo coeficiente de difusão para o material da matriz (Hübner, 1990). Todos esses critérios são atingidos nas cerâmicas tradicionais.

A fase líquida determina, contudo, certas propriedades no produto final que podem ser desvantajosas em cerâmicas avançadas. Dependendo da aplicação do produto, a fase vítrea amolece em temperaturas relativamente baixas, piorando as propriedades mecânicas a quente. Face a isso, muitos produtos, obrigatoriamente, são produzidos via sinterização sólida. Por conseguinte, a forma de sinterização escolhida deve ser compatível com as propriedades desejadas no produto final.

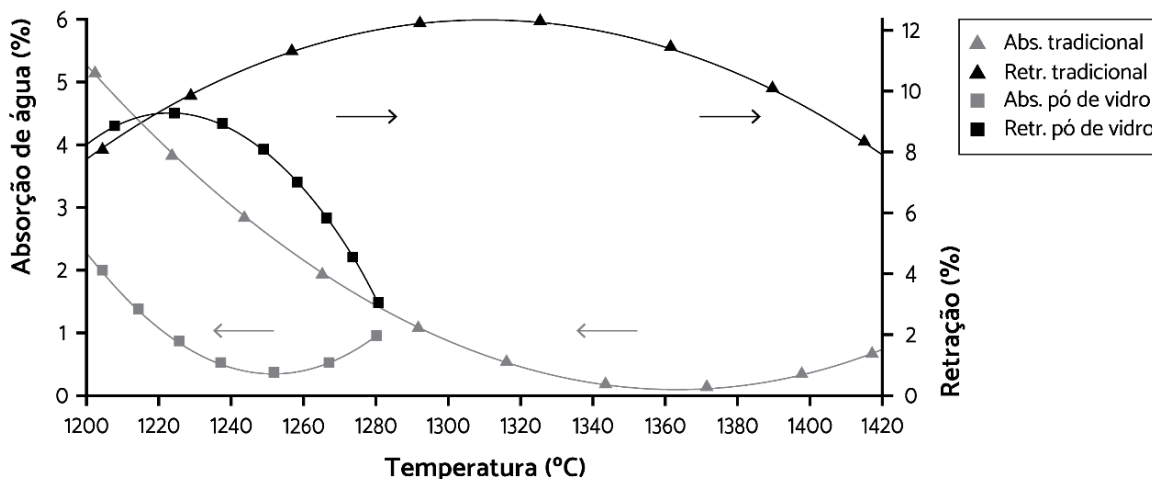
Na sinterização via fase líquida, as características do líquido formado e seu comportamento no resfriamento são críticos para a definição das propriedades finais do corpo cerâmico. Gardeik (1981) explica que toda fase líquida quando resfriada tende a cristalizar, porém, é necessária certa mobilidade aos íons, para que eles alcancem as posições de mais baixa energia. Além do mais, a fase líquida, numa cerâmica tradicional, começa a solidificar em uma viscosidade tão elevada que não se forma uma estrutura de rede cristalina, em consequência da ausência de mobilidade iônica. Esse tipo de solidificação é conhecido como "vitrificação".

Na análise da transformação cristalina, o mesmo autor (Gardeik, 1981) comenta que as cerâmicas brancas são compostas por um sistema de multicomponentes. Em sistemas de dois componentes, dependendo da temperatura, como se verifica em um diagrama de fases binário, podem-se encontrar várias estruturas cristalinas. Mas em um sistema de três componentes, podem existir tantas possibilidades, que muitas delas não foram sequer descobertas, ou só são conhecidas qualitativamente. Como exemplo de transformação cristalina, têm-se as reações da caulinita que, primeiramente, transforma-se em metacaulinita, após, em espinélio e sílica, e em temperaturas mais altas, em mulita. A caulinita pode ainda dar origem a diversos silicatos, aluminatos e aluminossilicatos que podem ser cristalinos ou amorfos.

6.4 A CURVA DE GRESIFICAÇÃO

As diferentes formulações utilizadas, no que tange principalmente a proporção álcalis/sílica/alumina, bem como a distribuição de tamanho de partículas, determinam as alterações que o corpo sofre em relação à temperatura de queima. A seleção dos parâmetros de queima, no forno, vai determinar a quantidade calórica utilizada, a qual, por sua vez, é selecionada de acordo com as propriedades desejadas em um produto.

A curva de gresificação apresenta duas características das peças que dependem do ciclo de queima: a absorção de água e a retração linear. As peças ou corpos de prova são queimados em diversas temperaturas, e os dados são plotados em um gráfico, como na Figura 6.25. Desse modo, a curva de gresificação é utilizada para conhecer o intervalo de temperatura em que se atinge a absorção de água desejada e quanto o corpo retraiu na queima. A absorção de água é provavelmente o parâmetro mais importante em uma peça (corpo não esmaltado), já que influencia a maioria das propriedades técnicas. A retração de queima é importante no controle do processo – uma excessiva retração leva a distorções do item e, geralmente, advém de uma má compactação do corpo a verde.



Fonte: Bragança, 2002.

FIGURA 6.25 Curvas de gresificação da porcelana tradicional e da porcelana com pó de vidro reciclado. Retração linear (Retr.) e absorção de água (Abs.).

A curva de gresificação é muito utilizada em ensaios em laboratório, pois permite avaliar as mudanças em uma formulação e/ou no procedimento experimental. Por mais que se conheça o comportamento das matérias-primas, e mesmo com os avanços no campo das simulações computacionais, a melhor maneira de se identificar as propriedades de um material com precisão ainda é queimando-o. Ressalva-se que mesmo pequenas diferenças no ciclo de queima podem proporcionar valores de absorção de água e retração diferentes do esperado.

A Figura 6.25 exemplifica a mudança que ocorre nas propriedades de uma peça de mesma proporção das matérias-primas, mas variando a composição química do fundente (o pó de vidro possui teores de Na₂O e CaO bem superiores ao feldspato potássico utilizado no estudo). Nota-se que as temperaturas de gresificação para uma absorção de água inferior a 0,5% são bem diferentes. Logo, essas peças devem ser queimadas em diferentes ciclos de queima. Como se pode ver, a temperatura de densificação obtida na porcelana com pó de vidro reciclado é bem inferior à da porcelana tradicional, mas seu intervalo de queima é bem menor. Uma temperatura de queima mais baixa é benéfica para a economia de combustível; entretanto, uma faixa de queima mais ampla significa a produção de peças com propriedades mais homogêneas, tendo em vista as variações de temperatura comumente presentes em um forno. Informações valiosas sobre o uso de pó de vidro reciclado podem ser encontradas em Bragança (2002) e Zimmer e Bragança (2019).

6.5 TAXAS DE AQUECIMENTO E RESFRIAMENTO NO CICLO DE QUEIMA

A definição do ciclo de queima de um produto é uma tarefa complexa, uma vez que a temperatura, o tempo e a atmosfera de queima afetam as reações entre as matérias-primas, as quais determinam a microestrutura desenvolvida no corpo cerâmico. De tal modo, a escolha da curva de queima ideal é ajustada para garantir que o produto final tenha as fases e a porosidade necessárias para atender as especificações técnicas do produto.

Como regra geral, o aumento da taxa de aquecimento leva ao aumento da temperatura de início e de fim da reação/transformação de uma matéria-prima (Fortuna, 2000). No caso da decomposição de materiais que levam à formação de gases (ou vapores), os quais podem gerar defeitos nas peças e nos esmaltes, é importante controlar a taxa de aquecimento para evitar que a saída de gases do centro da peça ocorra em temperaturas elevadas (após a sinterização e a fusão dos esmaltes). No decorrer da sinterização, os poros vão reduzindo de tamanho e perdendo sua conectividade ao exterior da peça, à medida que a retração e a vitrificação do corpo procedem, o que atrasa,

dificulta e, até mesmo, impede a expulsão dos gases. A viscosidade da fase vítrea que vai se formando tende a reter os gases e a formar poros grandes, com o incremento de temperatura. A fusão dos esmaltes dificulta ainda mais a saída dos voláteis, o que, muitas vezes, só é possível mediante a formação de defeitos.

No estágio inicial do resfriamento, dependendo da viscosidade da fase vítrea e do esmalte, alguma saída de gases é ainda possível, no entanto, em determinada temperatura, a superfície da peça se torna impermeável, já que a viscosidade aumenta exponencialmente com a redução da temperatura. O "excesso" de gases aparece no corpo queimado como poros grandes (Figura 6.17, item 6.3.1.3) e, no esmalte, como bolhas e furos na superfície (ver Capítulo 9, Item 9.6).

As variações dimensionais que ocorrem nas peças durante a queima devem ser cuidadosamente consideradas na escolha da curva de queima ideal. Essas variações são uma decorrência das alterações das propriedades das fases no aquecimento e devem ser bem conhecidas. Um modo de obter valiosas informações que auxiliam o projeto de definição da curva de queima é pela análise de dilatação térmica, a qual mostra as temperaturas em que ocorrem as reações que acarretam em variações dimensionais no corpo de prova. Desse modo, é possível adaptar as taxas de queima, a fim de evitar o aparecimento de defeitos no produto queimado. Além disso, a análise dilatométrica é fundamental para o ajuste das composições do corpo e do esmalte, que devem ter uma expansão térmica aproximada (ver Capítulo 7).

O controle do ciclo de queima se tornou ainda mais crítico em processos de queima rápida. Considerando as transformações descritas no Item 6.3.1 (Transformações das matérias-primas na queima), as características de uma curva de queima podem ser descritas da seguinte forma, de acordo com a etapa de queima:

Aquecimento

- Até 100°C. Expulsão da água que sobrou da secagem do biscoito ou da esmaltação;
- Entre 100°C e 150°C. A água residual contida no corpo é removida. Para evitar que a pressão gerada pelo vapor danifique a peça cerâmica, o aquecimento é gradual e não superior a 300°C/h (Sacmi, 2010);
- Entre 150°C e 800°C. A taxa de aquecimento pode ser elevada para 350°C/h (Sacmi, 2010). Nessa fase, ocorre a combustão de orgânicos e saída de água estrutural. Um patamar de temperatura pode ser criado em ~400°C para evitar retrações diferenciais durante a saída da água estrutural. A taxa de aquecimento utilizada deve ser inversamente proporcional à espessura da peça ou da quantidade de pratos na pilha;
- Entre 800°C e a temperatura máxima. A taxa de aquecimento é reduzida para ~65°C/h, para permitir uma descarbonatação suave. Antes de 1000°C, a taxa de aquecimento é baixa para atrasar o início da fusão do esmalte;
- Observa-se que o tempo de patamar na temperatura máxima é determinado em função da composição do corpo e do esmalte e da distribuição granulométrica dos componentes. A redução do tempo na temperatura máxima necessita de um aumento de temperatura para atingir a correta intensidade de vitrificação.

Resfriamento

- Entre a temperatura máxima e 800°C. A taxa de resfriamento é máxima, 800°C/h. Isso proporciona efeitos benéficos, como o brilho dos esmaltes;
- Entre 800 e 600°C: a taxa é de ~150°C/h. Nesse intervalo, a fase vítrea do corpo muda de líquida (ou semifundida) para sólida (vidro). Também é necessário garantir que a temperatura seja homogênea em todas as câmaras do forno;
- Entre 600 e 500°C. A taxa é reduzida para 60°C/h para evitar tensões muito elevadas durante a transformação de quartzo- β a quartzo- α . A passagem na temperatura de inversão do quartzo (573°C) resulta em um volume de contração da partícula de quartzo de 2%, o que pode causar trincas na fase vítrea e na própria partícula cristalina. A severidade das trincas é ditada pelo tamanho de partícula e pela taxa de

resfriamento;

- Entre 500°C e 50°C. A taxa de resfriamento pode ser tão alta quanto 450°C/h. Apenas são necessárias precauções especiais quando os corpos cerâmicos formam cristobalita. Essa fase apresenta uma transição polimórfica de cristobalita- β a cristobalita- α com variação significativa de volume.

6.6 FORNOS

Nos processos de queima dos produtos cerâmicos, a perfeita distribuição do calor no forno e a homogeneidade térmica no aquecimento dos produtos são fundamentais para a qualidade das propriedades finais das peças. A eficiência da queima em um forno pode ser relacionada com:

- O tipo, o número e a posição dos queimadores utilizados;
- O revestimento refratário e o isolante térmico;
- O sistema de exaustão, recirculação e distribuição de ar;
- A instrumentação utilizada, que deve permitir o melhor controle possível dos parâmetros de queima;
- O carregamento do forno (maximizar a carga e permitir a circulação do calor);
- A elevada eficiência térmica do forno.

Uma boa queima é o resultado não somente da rapidez de produção, mas também da qualidade dos artefatos produzidos. Idealmente, os produtos devem ser aquecidos de forma uniforme em qualquer região do forno, de modo que cada peça receba a mesma quantidade de calor em toda a sua superfície, sem formar um gradiente de temperatura significativo entre o centro e a superfície da peça. Isso garante a formação de uma microestrutura homogênea e uma constância nas propriedades, independentemente do dia de produção.

6.6.1 Controle de temperatura

Na prática industrial, o controle de temperatura é realizado principalmente com o auxílio de termopares. Os termopares devem ser distribuídos ao longo do forno para se monitorar a temperatura dos queimadores e das diversas seções do forno. Além de acesso aos termopares, o forno pode guardar locais para o uso do pirômetro ótico e, ocasionalmente, do termógrafo, os quais medem a temperatura superficial das peças e dos materiais refratários que revestem o forno. O pirômetro permite leitura pontual da temperatura, propiciando uma medida em locais que os termopares nem sempre têm acesso. O termógrafo fornece o registro de temperatura de uma área (em uma imagem térmica), a qual permite uma rápida identificação das temperaturas e dos gradientes térmicos.

A energia térmica fornecida às peças cerâmicas pode ser avaliada indiretamente com o emprego dos cones pirométricos ou dos anéis de controle de temperatura, também chamados anéis de Buller. Ambos fornecem informações térmicas mais completas que os termopares, pois medem o efeito da temperatura de todas as regiões do forno. Em outras palavras, por meio dos cones pirométricos e dos anéis de Buller é possível se obter uma ideia mais precisa do efeito do ciclo térmico (tempo, temperatura e atmosfera) na queima dos materiais, do que a simples indicação de temperatura dada pelo termopar. Em geral, podem ser aplicados (para):

- Determinar quando é atingida a temperatura desejada em um processo (pela visualização do amolecimento de um cone pirométrico, por exemplo);
- Verificar a uniformidade calórica em diferentes pontos de um forno;
- Determinar a refratariedade de matérias-primas e produtos refratários;
- Como sensores de processo;
- Fornecer o efeito do calor sobre os materiais cerâmicos em uma determinada condição de queima.

Os anéis de Buller abrangem uma gama de temperaturas – entre 850°C e 1450°C. São fabricados com materiais cerâmicos que retraem durante o processo de queima. O valor medido de retração corresponde a um de-

terminado valor de temperatura, o que pode ser encontrado em uma tabela fornecida pelo fabricante dos anéis (Tabela 6.6).

TABELA 6.6 Diâmetro após a queima e valor correspondente de temperatura. Anéis de Buller da série Verde de diâmetro de ~20 mm.

Diâmetro (mm)	Temperatura (°C)
18,76	1262
18,77	1260
18,78	1259
18,79	1258
18,80	1257
(...) 19,30	1203
(...) 19,80	1133

Os cones pirométricos são compostos de várias misturas de óxidos minerais, como os anéis de Buller, e destinam-se à supervisão e ao controle da queima na indústria cerâmica. Os cones Seger são utilizados na Europa, e os cones Orton são utilizados nos Estados Unidos. Ambos possuem escalas próprias de referência de temperatura.

Os cones devem ser montados em uma base que resista às condições do forno sem se deformar, com uma inclinação num ângulo de 82° entre a horizontal e a vertical (Figura 6.26). A maior dificuldade de seu uso faz com que se opte, muitas vezes, pela utilização dos anéis de Buller. Entretanto, quando se observa um cone em uma seção do forno, é possível conhecer o efeito térmico sobre ele até sua chegada na respectiva seção, acompanhando o grau de inclinação do cone. Ao comparar a um padrão, o resultado é expresso como cone pirométrico equivalente (PCE). Nesse caso, o PCE é apurado quando o mesmo deforma até encostar o vértice na base, similar ao comportamento do cone 1100°C na Figura 6.26.

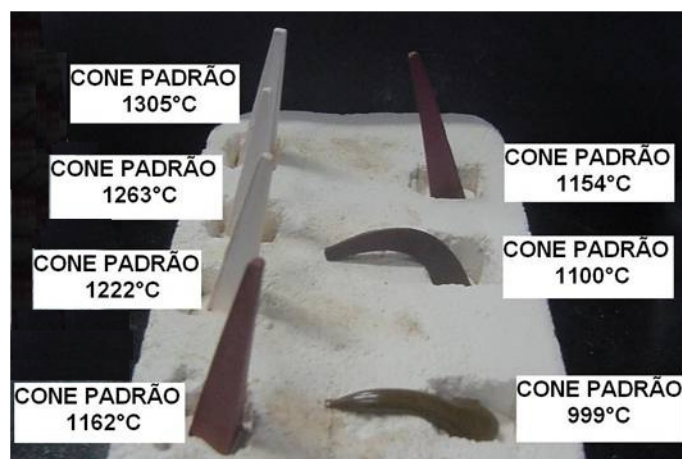


FIGURA 6.26 Teste a 1120°C mostrando o comportamento dos cones pirométricos.

6.6.2 Carregamento do forno

A otimização da carga no forno permite uma considerável economia de energia. Por outro lado, o carregamento ineficiente do forno pode causar, além do gasto excessivo de combustível, defeitos e/ou deformações nas peças. Normalmente, o consumo de combustível do forno é medido por quilocaloria de combustível gasto por quilograma de cerâmica produzida, em um determinado período.

A disposição das peças cerâmicas no forno é realizada com o auxílio de placas refratárias e suportes especiais, denominados "móvel do forno". O transporte das peças na extensão de um forno contínuo dá-se por vagonetas

ou rolos, dependendo da classe de forno. As peças podem ser dispostas em monocamadas (altura útil do forno de ~30 cm e largura de ~100 cm) para ciclos rápidos de queima, por exemplo, de 1 a 4 horas de queima. Em outros sistemas, para fornos de maiores dimensões (altura útil de ~60 cm e largura útil de até 300 cm), as peças são empilhadas e dispostas em prateleiras refratárias, alcançando tempos mais longos de queima, de 8 a 24 horas. O consumo calórico deve ser utilizado para comparar o desempenho dos fornos.

O forno túnel, por razões estruturais e de eficiência de produção, é mantido sempre em funcionamento contínuo. Historicamente, esses fornos sempre foram carregados/descarregados manualmente, sendo obrigatória a presença de uma equipe de trabalho em horários não convencionais e pouco "amigáveis". Atualmente, alguns fornos utilizam sistemas automatizados para o carregamento e descarregamento, diminuindo o serviço manual e também os custos associados. Os dispositivos automáticos devem atender aos seguintes requisitos (Sacmi, 2010):

- Flexibilidade: ser capaz de movimentar os artigos no menor tempo possível e, ainda, lidar com uma quantidade variável de peças provenientes da linha de esmaltação;
- Qualidade: não deve comprometer a integridade da superfície das peças;
- Otimização do carregamento: a carga deve ser bem distribuída para explorar por completo o volume disponível no forno;
- Produtividade: elevado número de peças manipuladas por unidade de tempo.

O carregamento e descarregamento dos fornos de forma automatizada, com sistema integrado de transporte, manuseio e armazenamento, tornam o processo de produção de louça de mesa mais rápido. A Lippert (2021) possui todo o *know how* para criar soluções personalizadas à necessidade de cada cliente, sendo uma empresa líder no setor de automação de carregamento/descarregamento em fornos cerâmicos.

De forma geral, as peças cerâmicas são transportadas automaticamente das unidades de esmaltação para as estações automáticas de carregamento e descarregamento. Durante esse processo, a mobília do forno é automaticamente carregada com as peças e colocada nas plataformas de queima. Essas são recolhidas por um carro prateleira e, em seguida, colocadas em carro do forno.

Quando a vagoneta do forno é descarregada, os itens vão direto para o setor de classificação, são mantidos no armazenamento intermediário (por exemplo, durante o turno da noite) ou são levados diretamente para as máquinas de polimento (para peças planas).

6.6.3 Mobília de forno

As peças cerâmicas não podem ser empilhadas em contato direto, umas sobre as outras, no forno, devido à fragilidade de certos formatos e ao movimento que ocorre como resultado da retração. No entanto, pratos, pires e xícaras não esmaltados (primeira queima) podem ser empilhados. Assim sendo, para o carregamento de diversos tipos de louças, são utilizadas estruturas refratárias especiais conhecidas como "móblias de forno", sobre ou dentro das quais, as peças, até mesmo as esmaltadas, podem ser colocadas para queimar.

A mobília deve ter um formato apropriado para o aproveitamento de toda a área interna do forno, a fim de se obter o melhor custo-benefício na queima. O uso adequado da mobília permite uma boa circulação de ar e uma eficiente distribuição de calor, o que diminui o consumo de energia. Ela precisa ter uma resistência mecânica apropriada em alta temperatura para suportar o peso da pilha de peças, sem deformar ou romper. É muito importante que o material da mobília seja quimicamente inerte para evitar a contaminação dos produtos. A Figura 6.27 mostra pratos decorados, após a queima, sobre a mobília.



FIGURA 6.27 Pratos esmaltados apoiados sobre a mobília de forno após a queima.

Na queima no forno biscoito (quando o artefato sofre a primeira queima), a disposição dos produtos é otimizada, inclusive com o contato entre peças, podendo se empregar diferentes formatos de mobília. No entanto, a queima de produtos esmaltados requer cuidados extras, sendo necessária a utilização de pinos especiais, com a finalidade de diminuir o contato da peça com o suporte e, assim, minimizar o dano ao esmalte. Portanto, “mobília de forno” abrange todas as estruturas refratárias empregadas: pinos, barras, feixes, placas, etc.

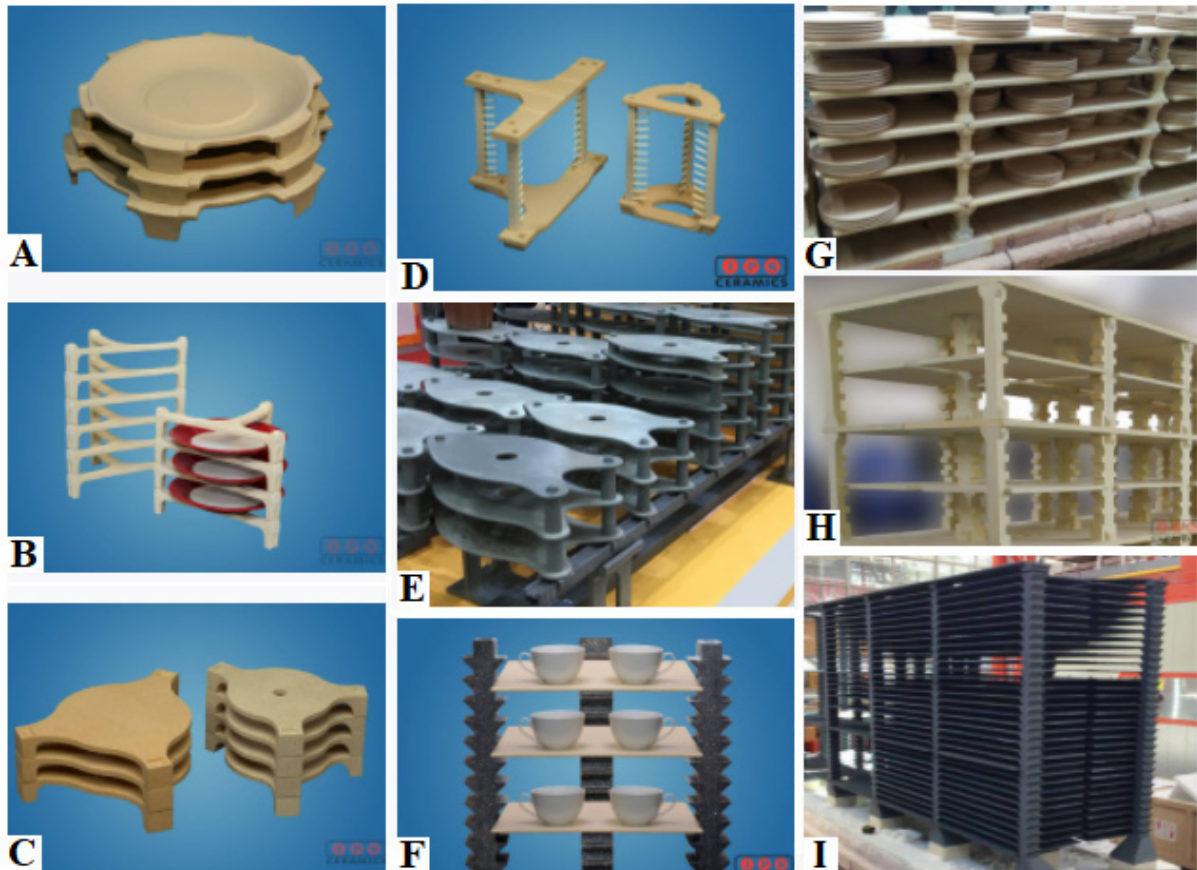
O produto selecionado para ser usado como mobília de forno deve alcançar o melhor comprometimento entre as propriedades mais desejáveis (IPS ceramics, 2022):

- Resistência à flexão e refratariedade sob carga;
- Resistência ao choque térmico;
- Resistência à corrosão química;
- Precisão dimensional;
- Custo.

Considerando-se também:

- Tipo de forno e temperatura máxima de queima;
- Tempo de ciclo (aquecimento, permanência e resfriamento);
- Atmosfera (oxidante, redutora, presença de voláteis dos esmaltes, etc.);
- Peso e distribuição de produtos no forno;
- Métodos de manuseio, estabilidade da carga, etc.

As prateleiras em carbetto de silício (SiC) em formato de peixe (Figura 6.28E) são muito utilizadas para peças grandes de porcelana. Outros formatos de prateleiras do tipo T e Y (Figura 6.28B e D) e demais tipo “vazadas” foram projetadas para facilitar a circulação de ar no forno. Na indústria, essas prateleiras são referidas pela nomenclatura inglesa *cranks*. Elas evitam a formação de espaços perdidos – normalmente causados pela diferença de altura e geometria entre as peças –, o que é auxiliado também pelo emprego de diferentes tamanhos de suportes e variações de montagem (Figura 6.28C e F). As prateleiras do tipo “inteiras” facilitam a colocação de peças grandes pelo uso de colunas ou pinos, os quais regulam o espaçamento entre elas (Figura 6.28G, H e I).



Fonte: IPS Ceramics, 2022 ("imagens e fotografias com permissão da IPS Ceramics").

FIGURA 6.28 Mobiliário refratário e estrutura de suporte para queima de peças cerâmicas. Diferentes formatos e tamanhos de cordierita e carbeto de silício. No centro, "Crank" de carbeto de silício em formato de peixe.

Durante o ciclo de queima, as peças que compõem a mobília do forno são submetidas a repetidos processos de aquecimento e de resfriamento, de maneira que as mudanças de temperatura expõem os materiais a tensões de origem térmica. As mobílias, portanto, devem ter alta resistência ao choque térmico e à fadiga térmica. A seguir, são descritos os principais materiais refratários utilizados para a fabricação da mobília de forno:

Aluminossilicatos: Esse conhecido grupo de minerais (nesossilicatos) formam refratários mais ricos em mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) do que os provenientes de matérias-primas argilosas. São mais adequados como materiais de mobília, em virtude de sua maior refratariedade e maior resistência ao choque térmico, em consequência do teor de 53 a 62% de alumina presente nos aluminossilicatos. Na queima se transformam em mulita, de acordo com a reação:



A fase mulita é formada na queima das matérias-primas aluminosas com a sílica amorfa envolvendo os seus grãos, o que limita a carga e/ou a temperatura máxima de uso (refratariedade sob carga) de um material refratário. Dependendo do processo de fabricação e do tipo de matéria-prima, os produtos podem ter maior teor de mulita e, conseqüentemente, melhor refratariedade.

Cordierita/Mulita: A cordierita ($2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) tem uma expansão térmica muito baixa e uma excelente resistência ao choque térmico. Não é usada como único material devido a dificuldades de fabricação e, por esse motivo, os fabricantes apenas adicionam talco ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$) à massa. Durante a queima, na fabricação da mobília, a cordierita é formada.

O fato de uma peça da mobília do forno de cordierita/mulita resistir a choques térmicos mais severos com o

maior tempo de uso, ou seja, após vários ciclos de queima, intrigou a consumidores e fabricantes durante muito tempo. Porém, estudos comprovaram que à medida que a mobília vai sendo utilizada, mais cordierita é formada e, conseqüentemente, a expansão térmica é reduzida ainda mais.

A temperatura máxima em que a mobília de cordierita/mulita pode ser usada com segurança é 1300°C (Rado, 1988). Porém, alguns fabricantes recomendam temperaturas um pouco menores, como 1230°C. Acima da temperatura recomendada, pode ocorrer a deformação da mobília no forno.

Mulita/Alumina: A mulita é amplamente utilizada como mobiliário de forno na indústria cerâmica, devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica e às suas boas propriedades mecânicas. A combinação desse material com a alumina proporciona maior resistência mecânica e elevada refratariedade. Comercialmente, esses materiais estão disponíveis para auxiliar a queima de cerâmicas de mesa até a temperatura de 1400°C. A alumina pura poderia ser utilizada em temperaturas bem maiores, mas sua resistência ao choque térmico é baixa.

Carbeto de silício (SiC): O carbeto de silício ou carboneto de silício é atualmente utilizado em uma ampla variedade de mobílias refratárias, em virtude de suas propriedades únicas, como alta condutividade térmica, baixa expansão térmica, elevada resistência mecânica, resistência à corrosão e estabilidade química (em atmosfera redutora). A resistência ao choque térmico é muito superior aos demais materiais. Não é usado para temperaturas menores que 1300°C, porque é mais caro do que as misturas de cordierita/mulita e apresenta tendência a oxidar nas condições de queima das cerâmicas em geral. Idealmente, é utilizado para a queima de porcelana em fornos de atmosfera redutora e que atingem altas temperaturas (1420°C) na queima de peças esmaltadas ou na monoqueima. A oxidação do carbeto de silício pode ser atenuada, pelo menos até certo ponto, pelo uso de um revestimento ou uma camada de engobe refratário rico em alumina, o que explica seu uso na produção de alguns tipos de grês. A exposição ocasional à atmosfera oxidante não é um problema, pois o SiC pode formar uma camada externa de SiO₂, a qual o protege de posterior oxidação. Todavia, caso ocorra, a intensa oxidação leva ao "inchamento" da mobília e a seu esboroamento.

A maioria das classes de carbeto de silício para o mobiliário do forno contém até 30% de argila como fase ligante. Quanto menor o teor dessa fase, maior a durabilidade do material: peças produzidas com 92% de SiC podem suportar até 1000 ciclos de queima, e peças produzidas com 80% de SiC suportam 500 ciclos (Rado, 1988).

6.6.4 Tipos de fornos

A queima uniforme de todos os produtos é o objetivo de uma boa queima, pois somente os produtos que saem "perfeitos" do forno, isto é, com igual aparência e obedecendo aos padrões técnicos pré-estabelecidos, poderão ser vendidos como "de primeira qualidade".

A questão econômica é fundamental para qualquer negócio e não deve ser ignorada ao se confrontar o custo de diferentes fornos. É importante lembrar que o custo capital é baixo se comparado aos custos fixos, os quais tornam-se muito mais elevados quando a queima não é eficiente. O forno para ser econômico deve usar a menor quantidade possível de energia e demandar pouca mão de obra na operação e na manutenção, desde que atenda às necessidades de produção. O melhor forno para uma fábrica depende de muitos fatores, por exemplo, da quantidade de produção, do tipo de louça, da temperatura de queima, do tipo de esmalte, da qualidade da decoração, entre outros.

Na indústria cerâmica, os fornos podem ser divididos em dois grupos: forno contínuo e forno intermitente – esse também denominado como "periódico" ou "batelada". Além dessa divisão, existem classificações que consideram outros parâmetros, como:

- O sistema de aquecimento: elétrico ou combustível;
- O tipo de combustível: gás natural, GLP, etc.;
- A recuperação de calor do gás de exaustão e/ou do material que está sendo resfriado: por trocadores

de calor, em correntes de recirculação de ar, etc.;

- O sistema de movimentação dos produtos no forno: a rolos, vagoneta ou esteira metálica;
- A capacidade de produção: alta, média ou baixa;

A escolha do melhor forno de queima de cerâmica está além do escopo deste livro. Para tanto, deve-se consultar textos especializados, como o "Ceramic Industry's Annual Data Book & Buyers' Guide" (2019). É recomendável também a visita a diversas indústrias que utilizem diferentes fornos para uma boa comparação.

O forno deve ter uma atmosfera controlada, a qual depende da correta proporção de combustível e ar/oxigênio, pois as reações químicas e as mudanças de fases são influenciadas tanto pela atmosfera de queima quanto pela temperatura. Na esmaltação, a atmosfera é ajustada de acordo com o tipo de esmalte, e são empregadas condições de fortemente oxidantes a redutoras, que são necessárias para obter a cor desejada do esmalte.

6.6.4.1 Forno Contínuo

O principal forno utilizado na indústria cerâmica é o contínuo, que se caracteriza por executar continuamente o ciclo completo de queima: aquecimento gradual, queima na máxima temperatura e resfriamento dos produtos até a saída do forno. A duração da queima depende da quantidade de carga e do tipo e geometria dos produtos. O forno contínuo possui a capacidade de operar sem paradas, com um fluxo constante de entrada de peças secas e de saída de material queimado e é empregado para a produção de grande quantidade de peças. Existem diversas concepções de fornos, por exemplo, dependendo de sua utilização:

- Primeira queima ou 'biscoitagem';
- Queima do esmaltado;
- Queima do decorado;
- Monoqueima.

As variações no sistema construtivo de um forno, abrangem:

- O sistema de aquecimento;
- O tipo de combustível;
- A atmosfera de queima;
- O sistema de transporte das peças no interior do forno;
- O número de câmaras, módulos ou seções ao longo do forno;
- O tipo de isolamento térmico;
- A recirculação de gases;
- A recuperação do calor na exaustão (chaminé);

As peças são movimentadas no interior do forno por uma esteira de malha de aço, utilizada na queima de decoração em baixas temperaturas; por carros, carrinhos ou vagonetas sobre trilhos; ou por rolos cerâmicos. Esses dois últimos, carrinhos ou rolos, nas suas inúmeras versões, são empregados para queima de biscoitagem, do esmaltado, do decorado ou para a monoqueima. Na Figura 6.29, pode-se observar fornos contínuos que utilizam diferentes sistemas de transporte de material.

Tradicionalmente, os fornos túnel são os mais utilizados em razão da maior capacidade de produção. No entanto, o desenvolvimento de fornos a rolo com dois andares (Figura 6.30) e três andares, multiplicou a capacidade desses fornos, sem penalizar o espaço livre na fábrica. Observa-se que devido às altas temperaturas do processo, os fornos a rolos raramente são concebidos para a queima de porcelanas em temperaturas superiores a 1300°C, já que essa condição aumenta a susceptibilidade à deformação sob carga dos rolos. Contudo, um modelo de forno a rolos é oferecido no mercado para queima rápida de porcelana, peças esmaltadas ou monoqueima, em atmosfera redutora em temperatura até 1420°C (Forno TRT, Sacmi, 2021).

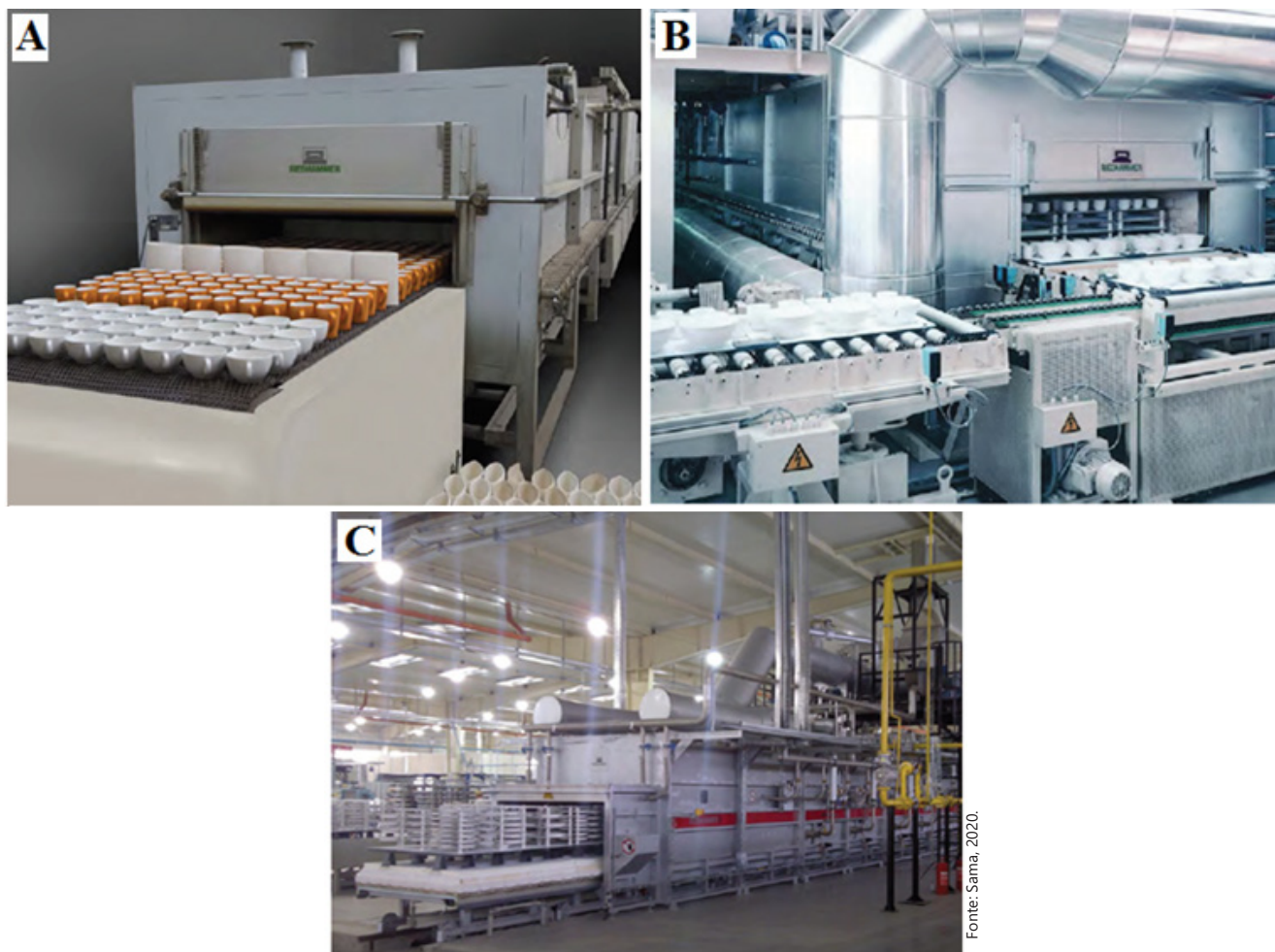


FIGURA 6.29 Fornos contínuos. A: Forno de esteira de aço. B: Forno de rolos. C: Forno de vagonetas.

Durante a queima, as peças ficam apoiadas sobre placas refratárias, podendo-se utilizar mobílias sobre essas, mas, no forno de esteira, as peças ficam diretamente sobre o substrato móvel. A movimentação é contínua e constante através das diferentes zonas do forno, permitindo um aquecimento gradual até atingir a temperatura máxima de queima, na qual se completam as principais reações físico-químicas. O estágio de resfriamento controlado finaliza o ciclo de queima.



Fonte: Sacmi, 2021.

FIGURA 6.30 Forno a rolos de dois canais.

Forno de esteira de aço (*belt kiln*)

Esse forno utiliza uma esteira ou correia de malha de liga de aço para o transporte das peças, as quais são posicionadas diretamente sobre a esteira, sem a necessidade do uso de mobília de forno. É utilizado para queima rápida na decoração das peças esmaltadas em atmosfera oxidante e possui menor comprimento que os demais, normalmente, de 14 a 24 m (Sacmi, 2021). O sistema de aquecimento é elétrico, e os elementos de aquecimento estão localizados acima dos produtos e nas laterais do forno, mas também podem ser utilizados abaixo da esteira de aço, aumentando a homogeneidade térmica do forno. O programa de queima é muito versátil e permite ciclos de 30 a 120 minutos, numa temperatura de 600 a 900°C. Em razão de seu sistema de aquecimento elétrico e de um eficiente isolamento térmico, é um forno de excelente desempenho, com uma queima limpa, estável e uniforme – ideal à decoração sobre-esmalte das louças.

Forno a rolos (*roller kiln*)

O sistema de transporte por rolo ou rodilhas permite inúmeras variações nos fornos, tendo em conta os diversos modos de queima dos produtos, em diferentes ciclos térmicos e atmosferas de queima.

Um mesmo projeto pode ser idealizado a diferentes tipos de queima e comportar o uso de diferentes programações de queima numa mesma concepção de forno. No entanto, em condições oxidantes (GLP ou gás natural) e ciclos rápidos de 1h30 a 6 horas, a opção pela concepção escolhida depende da temperatura máxima selecionada (por exemplo, 1100°C ou 1300°C).

Outros fornos podem ter um modo de operação menos flexível e devem obedecer a uma programação de queima fixa: queima do biscoito em ~950°C, atmosfera oxidante, de 1h30 a 4 horas em monocamada, ou de 12 a 18 horas em pilhas; monoqueima e queima do esmaltado de porcelanas em atmosfera redutora, de 1250 a 1420°C, de 1 a 4 horas; queima do esmaltado da porcelana de ossos, especialmente projetado para queimar em atmosfera sem turbulência na temperatura de fusão do esmalte, atmosfera oxidante, temperatura máxima até 1250°C, de 4 a 8 horas; entre outros (Sacmi, 2021). Os produtos são transportados através do forno em placas refratárias, com as peças dispostas em uma única camada. Alternativamente, pode-se empilhar as peças de louça plana, como pratos, ou utilizar a mobília refratária, para a louça vazada/oca, como xícaras, sopeiras, etc.

Alguns fornos utilizam somente um canal ou câmara de queima (da boca à saída do forno), mas outros adotam dois (Figura 6.30) ou até três canais sobrepostos (ou andares), de modo a aumentar a capacidade de produção

sem ocupar um maior espaço de fábrica. Por exemplo, um forno para queima do biscoito pode operar, simultaneamente, um canal com louças ocas e outros dois com louças planas, mas cada um operando independentemente ("Forno com três canais de queima" da SACMI). Algumas versões desses fornos permitem o carregamento e o descarregamento automatizados.

A dimensão dos fornos pode chegar a 80 m de extensão, com abertura (largura útil) de até 2 m. O forno de multicanais utiliza uma altura útil de até 30 cm, e o forno de um canal, até 40 cm. Assim, é possível o empilhamento de louças, mas a altura de pilha é inferior aos fornos de vagoneta. A capacidade de empilhamento depende também da resistência dos rolos cerâmicos. Os rolos podem ser produzidos de alumina, mulita, zircônia ou carbetto de silício, de acordo com a temperatura do forno e da atmosfera de queima, podendo variar sua espessura em razão da carga especificada. A resistência e a temperatura máxima de uso são estimadas pelo fabricante, mas os melhores (e mais caros) são os rolos de zircônia e de carbetto de silício.

Forno de vagonetas ou forno túnel com transporte por vagonetas (*trolley kiln, shuttle kiln, tunnel kiln with car transport*)

São conhecidos por sua grande capacidade de produção, com dimensões de até 90 m de comprimento, altura útil até 0,60 m e largura útil até 3 m. São ideais para queima do biscoito, monoqueima e queima do esmaltado, e podem ser integrados a sistemas automáticos de carregamento/d Descarregamento.

O produto é transportado através do forno em vagonetas ou carrinhos, os quais são confeccionados com uma camada refratária – estrado ou chão do carrinho –, sobre a qual o produto é carregado em pilhas (peças planas), em uma única camada (peças ocas) ou sobre a mobília refratária (Figura 6.31). As rodas e os eixos metálicos ficam protegidos pelo revestimento refratário, que é composto por placas refratárias e uma camada de manta isolante.



FIGURA 6.31 Detalhe das louças empilhadas em forno de vagonetas.

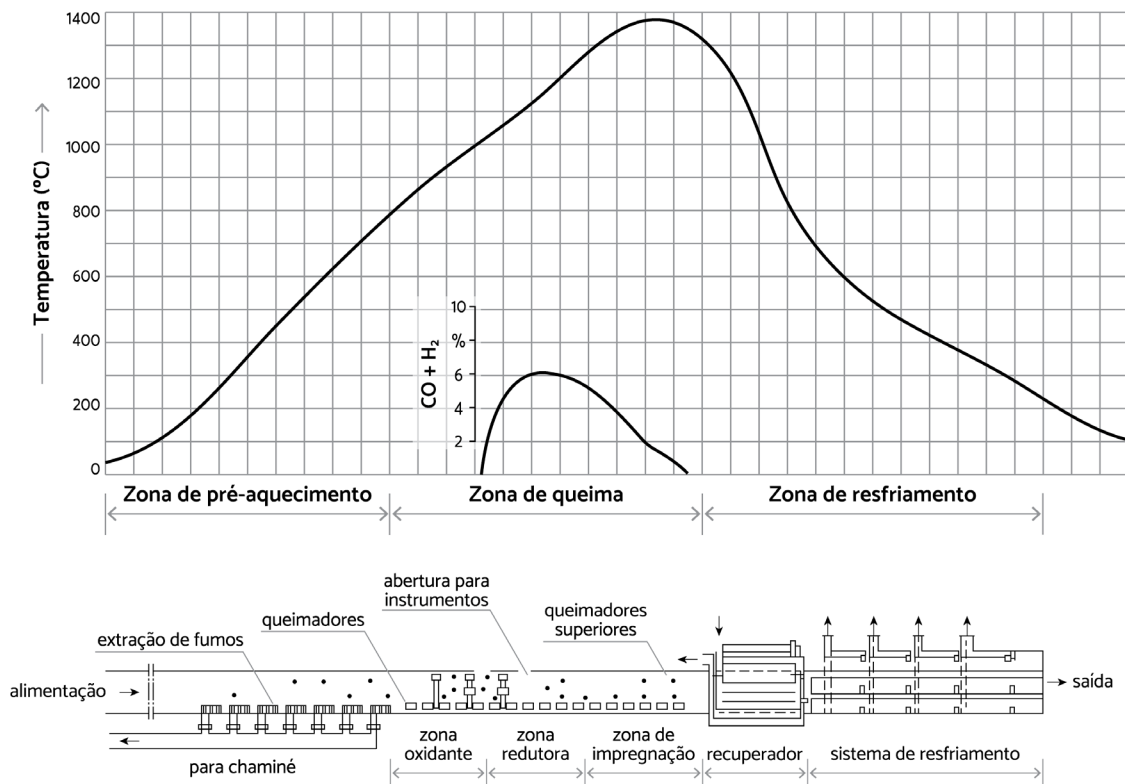
Existem, vale destacar, versões de fornos para queima rápida que utilizam vagonetas leves, com carregamento de monocamada e/ou em mobília, para ciclos de 30 a 120 minutos, com temperatura máxima tipicamente de 850 a 1200°C. Esses fornos são utilizados especialmente para queima de decoração (sobre-esmalte e dentro-esmalte). A concepção desse modelo de forno aceita mudanças rápidas entre diferentes programações de queima e, até mesmo, o uso em operação periódica, graças ao revestimento de fibra cerâmica, o qual atinge rapidamente uma condição de estabilidade térmica. Isso permite o funcionamento somente durante o período diurno, podendo o forno ser desligado nos fins de semana.

A curva de queima no forno contínuo

O forno contínuo tem regiões bem definidas de temperatura e de atmosfera de queima, pelas quais cada pro-

duto passa com um tempo de residência pré-estabelecido. Cada tipo de louça tem um ciclo otimizado de queima, seguindo um perfil térmico característico, geralmente, em atmosfera de queima oxidante. Exceção se faz à queima da porcelana dura, pela qual começaremos nossa explanação.

Divide-se a queima da porcelana dura em 4 etapas: aquecimento, queima em atmosfera oxidante, queima intensa em atmosfera redutora e resfriamento em atmosfera neutra ou levemente oxidante. Na Figura 6.32, são mostradas as zonas de queima em um forno, destacando-se a temperatura e a atmosfera de queima, em paralelo ao *lay-out* do forno.



Fonte: Adaptada de Gardeik, 1981.

FIGURA 6.32 Configuração de um forno contínuo, curva de queima e atmosfera na máxima temperatura para produção da porcelana dura.

A atmosfera de queima durante o período de aquecimento inicial é de menor importância, não estando indicada, por esse motivo, na Figura 6.32. De acordo com Schüller (1979), o monóxido de carbono presente no combustível (na condição de equilíbrio de Boudouard) irá desintegrar-se em carbono e dióxido de carbono. O carbono pode se depositar no corpo e deve ser completamente oxidado antes da vitrificação das peças, por conseguinte, a atmosfera deve ser oxidante a partir do momento que o forno atinge a temperatura de 900 ou 1000°C. O ar flui em contracorrente à alimentação do produto, ao longo de todo o comprimento do forno, como ilustrado na Figura 6.33. A operação do forno deve garantir a eliminação dos fumos na zona de pré-aquecimento das peças, mas o calor do fluxo gasoso é utilizado para aumentar gradativamente a temperatura das peças que entram no forno (Fortuna, 2000). Na zona de resfriamento, é utilizado um recuperador ou trocador de calor, a fim de acelerar o resfriamento das peças e, concomitantemente, recircular o calor, normalmente, utilizando-o para pré-aquecer o ar de combustão.

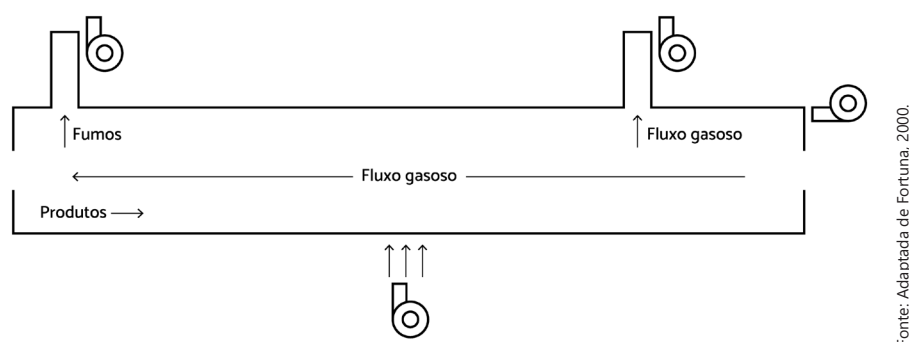


FIGURA 6.33 Ilustração do movimento dos gases/vapores em um forno túnel adequadamente gerenciado.

Usualmente, o período oxidante inicia abaixo de 1000°C, isto é, antes que os poros abertos sejam fechados pela fase líquida que começa a se formar. Depois da queima do carbono, inicia o período de intensa queima, em que a atmosfera vai gradualmente tornando-se redutora e a porcelana é aquecida até a temperatura máxima. Após os poros estarem fechados e o esmalte plenamente fundido, o procedimento de queima segue com uma atmosfera neutra ou levemente oxidante, dependendo da cor desejada do esmalte, até a temperatura ambiente.

A atmosfera redutora é necessária para se obter a cor branca das peças queimadas em temperaturas elevadas, visto que em condições oxidantes a pequena quantidade de ferro passa a forma trivalente, deixando o corpo amarelado. A forma bivalente do ferro prevalece em atmosfera redutora, alcançando-se a máxima alvura da peça.

A queima em condições redutoras também impede a formação de uma segunda porosidade, a qual pode ser gerada pela decomposição dos compostos de ferro trivalente – o que só acontece nas altas temperaturas de queima das porcelanas duras. Se a redução dos compostos ferrosos não ocorrer plenamente, processa-se a liberação de oxigênio livre (o Fe_2O_3 dissocia parcialmente em FeO e O_2 acima de 1300°C) que difunde para a superfície, podendo gerar defeitos no esmalte.

No final do período de redução, ainda nas temperaturas mais elevadas, o esmalte aplicado nas peças funde, selando completamente os poros superficiais. A resistência do corpo alcançada nesse estágio deve ser suficiente para impedir a deformação da peça, contrabalançando a tensão compressiva gerada na sinterização e a ação da gravidade sobre o corpo. Compostos gasosos que forem gerados, nesse momento, não podem mais passar livremente pelo esmalte, como já dito, vindo a formar bolhas ou furos na superfície. Isso se aplica não somente à decomposição do óxido férrico (Fe_2O_3), citada anteriormente, mas também para diversos compostos, como carbonatos, sulfatos, entre outros. Imperativo que a decomposição desses compostos que geram gases seja completa antes da etapa de maturação do esmalte (também chamada de zona de fusão ou impregnação); portanto, os períodos de pré-aquecimento e de início da queima não podem ser “encurtados/acelerados”. Durante a etapa final do processo de queima (resfriamento), a atmosfera do forno deve ser neutra (sem excesso de ar) para impedir a reoxidação do produto (Gardeik, 1981).

Na queima de outras cerâmicas brancas, como a faiança e o grês, a regra é a queima oxidante. Dificilmente é utilizado um estágio de queima redutora como na porcelana. Contudo, um período de redução pode ser uma opção ou uma exigência para algum tipo específico de esmalte ou desenho decorativo. Portanto, majoritariamente, toda a queima desses produtos é realizada em atmosfera oxidante para alcançar a maior eficiência de combustão.

6.6.4.2 Forno intermitente (periódico ou batelada)

Esse tipo de forno opera periodicamente conforme a necessidade da produção. O forno é carregado com as peças cruas e inicializa-se o aquecimento até a temperatura máxima, obedecendo aos patamares pré-estabelecidos. Ao cabo dessa etapa, o forno é resfriado para o subsequente descarregamento. É geralmente usado para pequenos volumes de peças, mas existem versões de 50 m³, incluindo a queima em temperaturas superiores a 1420°C (Ceramifor, 2021). É empregado frequentemente para operações especiais, como a queima de peças grandes ou a

requeima de peças reconcondionadas. A Figura 6.34 ilustra os dois tipos de abertura utilizados nesse forno.

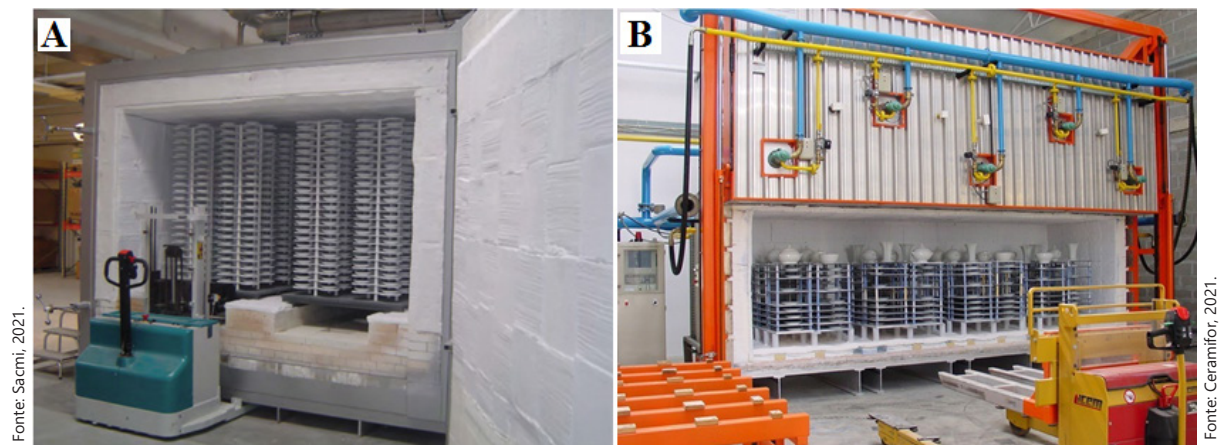


FIGURA 6.34 Forno intermitente. A: Abertura lateral. B: Abertura vertical.

Os fornos intermitentes podem ser diferenciados de acordo com o tipo de sistema de aquecimento adotado:

- Fornos a gás;
- Fornos elétricos;
- Fornos a lenha.

O forno intermitente a gás é o mais empregado para a produção de peças cerâmicas, pois, na maioria dos países, o custo da eletricidade (em kWh) é muito superior em comparação ao sistema de gás natural (metano). O forno a lenha é utilizado somente para produzir determinados efeitos decorativos, estando restrito a pequenas produções.

A instalação do sistema de combustão é basicamente de dois tipos:

- a) Queimadores atmosféricos: cada queimador é equipado com um detector de chamas. Para uma distribuição mais homogênea de temperatura no forno, um grande número desses queimadores deve ser instalado, e todos ficam situados na parte inferior do forno. Entretanto, alguns queimadores podem ser colocados sobre os carros do forno;
- b) Queimadores de média ou alta velocidade: a alta turbulência criada no forno permite reduzir o número de queimadores, ao mesmo tempo, uma excelente queima é obtida, sem que nenhum “ponto quente” seja formado (Rado, 1988). Esses queimadores requerem sopradores para o ar comburento.

Nos fornos mais simples, a temperatura é controlada variando-se o fluxo de gás para os queimadores. Porém, em outros casos, tanto o fluxo de ar de combustão quanto a corrente de ar para a saída de exaustão são controlados. Essa última configuração é muito importante, pois garante níveis corretos de pressão no forno, de modo que a uniformidade de temperatura é máxima.

6.6.4.3 Comparação entre forno intermitente e contínuo

O consumo de combustível, considerando a mesma carga de produto cerâmico, é muito menor em fornos contínuos do que nos intermitentes. O maior desperdício de energia térmica nos fornos intermitentes é o aquecimento do material refratário em cada nova operação. Além desse importante fator, nos fornos contínuos, o ar quente advindo do resfriamento das peças é reconduzido à zona de pré-aquecimento, a fim de aquecer as peças que entrarão no forno. Nos fornos contínuos à combustão, parte desse ar quente pode ser alimentado aos quei-

madores, como ar secundário, aumentando a eficiência de queima do combustível e, conseqüentemente, aumentando o rendimento térmico do processo.

Os custos de manutenção são muito mais baixos em fornos contínuos, pois o seu interior (parede e teto) é mantido em temperaturas constantes, minimizando os danos por choque térmico. De modo contrário, os fornos intermitentes apresentam uma vida útil de refratários de trabalho muito menor em consequência do ciclo de aquecimento/resfriamento. Em geral, no forno túnel, somente as vagonetas que atravessam o forno precisam de manutenção. Por outro lado, o custo com refratários diminuiu muito nos últimos anos, graças ao aperfeiçoamento das mantas cerâmicas, que passaram a ser utilizadas em temperaturas cada vez mais altas. Em face disso, o custo de manutenção de todos os tipos de fornos caiu consideravelmente, ao passo que o consumo calórico ficou bem mais baixo, tornando o uso do forno intermitente mais competitivo. Já o forno a rolo, quando bem operado, tem baixa manutenção, no entanto, os rolos são caros.

Um fato que merece ser destacado é que a qualidade das peças cerâmicas tende a ser melhor no forno contínuo. Isso se deve à melhor uniformidade de temperatura, devido à menor área da seção transversal necessária para a entrada/saída dos produtos. A abertura de vagonetas é muito maior em fornos intermitentes em comparação com a abertura no forno túnel, e fica próxima à zona de queima. É possível, entretanto, que produtos com qualidade superior sejam obtidos em um forno intermitente bem projetado, com rigoroso controle de temperatura e de atmosfera, do que em um forno contínuo mal projetado, ou com insuficiente manutenção (Epler e Obstler, 2005).



Fonte: Ceramifor, 2021.

FIGURA 6.35 Forno a rolos para grês e faiança.

Considerando a fabricação de pequenos volumes de peças, existem versões menores de um forno contínuo que podem ser, dependendo do caso, vantajosos em relação aos fornos intermitentes. Esses “pequenos” fornos contínuos são bastante interessantes para a queima do grês e das faianças, que demandam temperaturas mais baixas do que as da porcelana. Por exemplo, a Figura 6.35 apresenta um forno a rolos de 20 m de comprimento e temperatura máxima até 1200°C.

A grande vantagem dos fornos intermitentes é a flexibilidade de operação dado que seu funcionamento não é afetado pelas flutuações das vendas. Diferente dos fornos contínuos, o uso é adaptado a períodos de férias, horários de menor custo de energia, produções sob encomenda, entre outros. Como é conhecido, o desligamento de fornos contínuos não é recomendável devido ao desgaste do revestimento refratário, além de ser uma operação de alto custo e morosa, podendo levar dias ou semanas, dependendo do porte do forno. Exceção se faz a alguns tipos de fornos contínuos revestidos com mantas cerâmicas aluminosas, em que é possível o uso periódico. Esses, todavia, são empregados principalmente em menores temperaturas de queima, usualmente, para a decoração final das peças.

6.6.5 Fontes de energia

Qualquer fonte de energia – combustível sólido/líquido/gasoso e a eletricidade – pode ser usada na queima de cerâmicas. Combustíveis sólidos, como a madeira e o carvão, ainda nos dias de hoje, são usados em fornos de pequenos artesãos para criarem certos efeitos artísticos no produto. Na indústria, no final do século XVIII, a madeira foi substituída pelo carvão, o qual dominou a queima das cerâmicas até quase a metade do século passado. Por sua vez, o carvão foi substituído por combustíveis líquidos ou gasosos e pela eletricidade, os quais propiciam uma queima mais limpa e têm a vantagem de serem mais facilmente manipulados. O óleo mineral é pouco usado para queima de cerâmica em consequência de seu alto teor de impurezas. No entanto, óleos refinados e mais leves podem ser bem-sucedidos.

A eletricidade demonstra ser a fonte de energia mais limpa, prática e acessível utilizada em cerâmica. Tem, no entanto, a limitação de produzir apenas a atmosfera oxidante. Outros pontos negativos são a limitação da máxima temperatura alcançada e o alto preço da energia elétrica. Em regra, o uso de eletricidade é restrito aos fornos de queima decorativa. O aquecimento elétrico com resistências de níquel-cromo é usado até $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ e, para temperaturas mais elevadas, são escolhidos elementos de aquecimento da liga metálica da marca Kanthal[®], contendo alumínio, cobalto e ferro, além de níquel e cromo. Elementos de aquecimento, em forma de bastão, feitos de carbeto de silício são raramente empregados na queima de cerâmica em função de seu alto custo (mas bastante utilizados em fornos de laboratório).

O gás natural é amplamente empregado como combustível nas grandes indústrias de cerâmica do Brasil. É considerado uma fonte de energia mais limpa que os óleos derivados do petróleo e que o carvão. Com a entrada em operação do Gasoduto Brasil-Bolívia em 1999, com capacidade de transportar 30 milhões m^3/dia (equivalente à metade do atual consumo brasileiro), houve um aumento expressivo na oferta nacional de gás natural.

A escolha certa do combustível em uma aplicação específica de queima depende de muitos fatores. Uma consideração importante é, naturalmente, o preço por unidade de calor. Com base nisso, o carvão seria o melhor, e a eletricidade, o pior. O preço por unidade de calor, no entanto, não é o único critério. A disponibilidade é um pré-requisito, por essa razão, diferentes combustíveis são escolhidos em diferentes localidades. O custo de instalação e manutenção dos equipamentos é outro ponto importante a ser considerado. Por exemplo, o gás natural estando prontamente disponível tem uma vantagem considerável em relação ao óleo mineral, que envolve instalações onerosas. O padrão do material produzido também influencia a escolha do combustível: o óleo mineral, sendo impuro, é obviamente inadequado para queimar a porcelana fina. A eletricidade, como dito, é considerada o sistema de aquecimento mais limpo e deve ser a preferida para queima de decoração em baixas temperaturas – na queima elétrica, a atmosfera do forno consiste em ar relativamente parado, o que é o mais adequado para queimar o esmalte e a decoração do que com a combustão turbulenta de gás. No entanto, em temperaturas mais altas, os combustíveis gasosos são bem mais econômicos. Eles também são mais convenientes quando as atmosferas redutoras são necessárias.

No sistema Internacional de Unidades, o Joule (J) é a unidade padronizada para a medição de energia. Rotineiramente, utiliza-se a Caloria (cal; 1 caloria é igual a 4,1868 Joules). O poder calorífico de algumas fontes de energia é dado a seguir:

- Madeira 2.000 a 4.000 kcal/kg
- Carvão 6.000 a 7.500 kcal/kg
- Petróleo 8.700 a 11.100 kcal/kg
- Gás natural 8.000 a 10.000 kcal/ m^3
- Eletricidade 860 kcal/kwh
- Propano/butano ~ 11.900 kcal/kg ou 22.000 kcal/ m^3

6.6.6 Consumo energético

Os fabricantes de fornos apresentam o consumo calórico em kcal de combustível/kg de produto, mas esses valores não são muito precisos porque não incluem as diversas variações na construção e operação dos fornos. Números mais acurados devem ser requisitados aos fabricantes, já que podem ser utilizados de base para a avaliação de um forno.

A título de ilustração, o consumo aproximado de energia líquida de um forno túnel de queima rápida é de 3.200 kcal/kg de produto (Forno TST, Sacmi, 2021). A fim de queimar 100.000 peças de porcelana, considerando um peso médio de 0,4 kg/peça, são necessários 12.800 m³ de gás natural, ou seja, US\$ ~6.000,00.

O consumo de energia térmica na queima pode chegar a 70% do consumo total de energia térmica dentro da indústria, e o restante é gasto na secagem e na atomização, dependendo da quantidade de peças produzidas por prensagem. Segundo da Cruz (2009), a queima pode representar 60% do custo de energia (térmica e elétrica) dentro da indústria. Na indústria de revestimentos, utilizando moagem a úmido e granulação por atomizador, a queima é responsável por mais de 50% do consumo geral de energia térmica (Ferrer, 2019).

A estimativa do consumo energético dos fornos de queima é uma tarefa complexa e deve considerar uma série de parâmetros. A seguir, são descritos os principais fatores para o cálculo de uma estimativa do consumo calórico do forno. Observa-se que alguns parâmetros podem ser apresentados separadamente, dependendo do que se quer mostrar ou enfatizar, ou podem estar contidos no mesmo cálculo. Por exemplo, a perda de calor no "resfriamento das peças" e o "calor em relação à temperatura de saída das peças".

Entrada de Calor

- Calor fornecido pelo combustível;
- Calor do ar de entrada;
- Calor de entrada (temperatura) das peças, carrinhos, mobília, etc.

Perda de Calor

- Aquecimento da umidade residual nas peças, sua evaporação e aquecimento do vapor;
- Aquecimento e resfriamento das peças;
- Aquecimento/resfriamento da estrutura do forno e suportes das peças (fornos intermitentes) e carrinhos e mobília (fornos contínuos);
- Perdas térmicas do forno (radiação, condução e convecção) e entrada de ar frio (por aberturas);
- Parada e partida do forno.

Saída de calor

- Ar de resfriamento das peças;
- Gases de exaustão e extração de fumos;
- Calor em relação à temperatura de saída das peças.

Calor de reação

- Calor necessário à reação de queima dos produtos. As reações químicas são diversas, por exemplo: combustão de matéria-orgânica, decomposição dos argilominerais, transformações de minerais, calcinação de carbonatos, oxidação, fusão da fase vítrea e sinterização, fusão do esmalte, etc.

Outros

- Consumo de energia elétrica;
- Eficiência de combustão;
- Ar de combustão, excesso de ar;
- Etc.

O balanço de energia é a avaliação do conteúdo energético de cada uma das correntes que intervêm no processo, podendo essas serem de líquidos, de sólidos ou de gases. Os parâmetros supracitados podem ser qualificados em:

Entrada de energia (ex. queima do combustível) = Energia útil (reações físico-químicas) + Perdas de energia (paredes, chaminés, etc.).

Provavelmente, a parte mais difícil do procedimento de cálculo é a medição dos parâmetros físicos de cada corrente, quer dizer, conseguir acesso às chaminés, dutos e tubulações. As medidas de temperatura, umidade, pressão, velocidade do ar, entre outros, dependem desse acesso e do espaço disponível na fábrica para a instalação dos equipamentos de análise. Outros parâmetros também devem ser considerados, como a temperatura ambiente, o diâmetro da tubulação, a presença de curvas, bifurcações, etc. As condições ideais podem ser difíceis de serem encontradas, principalmente em instalações industriais antigas.

Os objetivos de um balanço de energia podem ser assim elencados:

- Identificar e quantificar todas as correntes de entrada e saída do processo;
- Determinar o consumo energético de cada uma;
- Conhecer as perdas de energia;
- Calcular o aproveitamento "real" de energia no forno;
- Otimizar os gastos de energia.

É sempre bom lembrar que a avaliação do consumo de energia do forno pode levar a uma operação mais econômica, por isso é importante verificar periodicamente os dados de funcionamento e de eficiência térmica.

6.6.6.1 Rendimento térmico do forno túnel

O rendimento térmico do forno túnel pode ser calculado pelo método direto e/ou indireto. O primeiro é relativamente simples, visto que considera apenas o calor gasto no processo de queima do produto cerâmico e o calor aportado pelo combustível. O cálculo pelo método indireto envolve a quantificação da entrada de energia, subtraindo todas as perdas de calor durante o processo de queima da cerâmica.

A demonstração de todos os cálculos que envolvem o balanço térmico (fluxo de calor de entrada e de saída) e as equações entálpicas, em um forno cerâmico, está além do escopo deste livro. No entanto, o leitor poderá encontrar uma boa indicação para esses cálculos (com exemplo prático) no trabalho de Inostroza (2013), os quais são resumidamente apresentados neste capítulo, com algum detalhamento, no anexo ao final do texto. As equações do balanço térmico também podem ser obtidas nos trabalhos de Dadam (2005), da Cruz (2009) e Ferrer (2019), bem como na literatura especializada sobre o assunto (Himmelblau, 2012).

A Tabela 6.7 sintetiza os resultados do rendimento térmico obtidos por Inostroza (2013) na etapa de queima de um grês sanitário em forno túnel com temperatura máxima de 1250°C. Esse trabalho foi selecionado na literatura por sua clareza e facilidade de aplicação dos cálculos. Como o parâmetro principal é a vazão mássica em vez do tipo de produto, pode ser aplicado para louças em geral.

TABELA 6.7 Resultados dos cálculos dos fluxos de calor e do rendimento térmico em forno túnel.

Parâmetro	Nomenclatura	Valor calculado	% em relação ao aporte de GLP
Calor absorvido pelo processo	Q_{processo}	1096,89 [kW]	34,14
Calor de secagem da umidade residual das peças	Q_{secagem}	18,61 [kW]	0,58
Calor de queima/sinterização das peças	$Q_{\text{queima/sinterização}}$	1078,8 [kW]	33,56
Calor aportado pelo GLP	Q_{GLP}	3213,3 [kW]	-
Perdas de calor pelas paredes	Q_{Paredes}	110 [kW]	3,42
Perda de calor pelo teto	Q_{Teto}	176 [kW]	5,47
Perda de calor pelas vagonetas	Q_{vag}	1,05 [kW]	0,033
Perda de calor pela saída dos fumos e de ar quente	Q_{fumos}	563,32 [kW]	17,53
Perda de calor pela saída do ar de resfriamento	$Q_{\text{Ar resf.}}$	1169,5 [kW]	36,34
Perda de calor pelos dutos do ar de resfriamento	$Q_{\text{D. resf.}}$	199,3 [kW]	6,2
Perda de calor pelos dutos de saída dos fumos	$Q_{\text{D. fumos}}$	22,31 [kW]	0,69
Somatório das perdas	$\sum \text{perdas}$	2241,48 [kW]	69,7
Rendimento Direto	η_{DIR}	34,14%	-
Rendimento Indireto	η_{IND}	30,29 %	-

Fonte: Adaptada de Inostroza, 2013.

A partir dos valores ilustrados na Tabela 6.7, chega-se a algumas importantes conclusões:

- A perda de calor pelas vagonetas é pequena, o que faz com que esse forno túnel seja muito competitivo em relação aos outros tipos de fornos. Possíveis mudanças nos materiais refratários e no isolamento dos carrinhos, em princípio, não são recomendáveis;
- O calor gasto com a secagem é pequeno (0,58% em relação ao aporte de GLP e ~1,7% em relação ao calor do processo). O autor considerou uma umidade de 1% nas peças, o que é correto, já que a redução desse valor (na prática) é muito difícil, devido à rápida absorção da umidade atmosférica;
- A perda de calor por parede e teto foi de ~9%. Esse é um valor aceitável, e um investimento para melhorar o isolamento é pouco atrativo. Mais interessante, é avaliar a possibilidade de melhorar o isolamento dos dutos, cuja perda por área específica é bem maior do que através das paredes e do teto;
- Os valores de rendimento térmico são típicos de fornos de queima (~33%), sem considerar o reaproveitamento dos gases efluentes;
- As principais perdas são com a saída dos fumos e do ar quente (exaustão da zona de aquecimento) e, sobretudo, do ar de resfriamento (ao final do forno);
- O método direto apresenta uma aproximação satisfatória do resultado ao se comparar com o método indireto (diferença/erro de ~12%).

Em um forno mais moderno, normalmente, a perda pelos dutos é menor, e a perda dos fumos é maior do que os valores apresentados na Tabela 6.7. Na Figura 6.36, é exibido um balanço para um forno túnel (TWS da SACMI). Diante desse resultado, pode-se novamente destacar a significativa perda com os fluxos de ar/gases de saída do forno. Consciente desse fato, as empresas estão cada vez mais investindo no aproveitamento desse calor que outrora era desperdiçado.

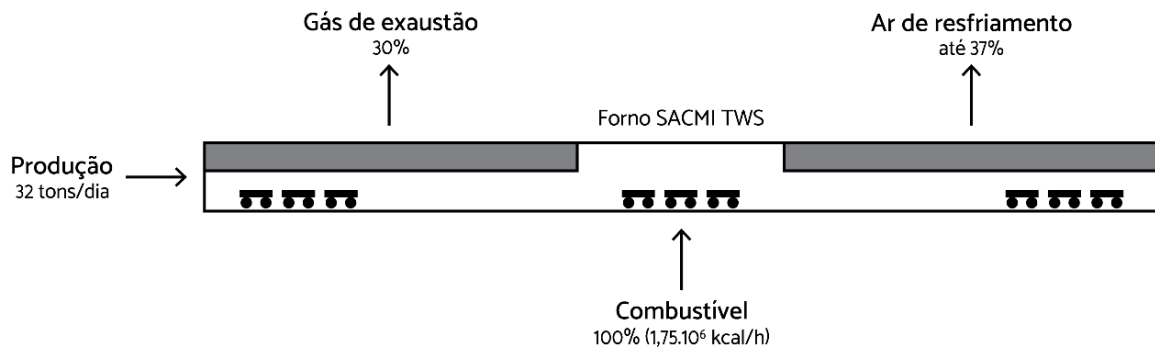


FIGURA 6.36 Balanço térmico do forno túnel Sacmi TWS.

O cálculo do fluxo de calor do gás de exaustão e do ar de resfriamento pode ser feito, respectivamente:

$Q_{\text{exaustão}} = \text{Vazão de gás de exaustão} \times (\text{entalpia do ar na temperatura da chaminé} - \text{entalpia do ar na temperatura ambiente})$

$Q_{\text{ar resfriamento}} = \text{Vazão de gás de resfriamento} \times (\text{entalpia do ar na temperatura da chaminé} - \text{entalpia do ar na temperatura ambiente})$.

Inostroza (2013) chegou a resultados positivos para testes envolvendo a recirculação do calor de resfriamento das peças. Em seu estudo, o ar ambiente é injetado no forno na zona de resfriamento rápido, passa para a zona de resfriamento lento e, após resfriar as peças, é aspirado ao exterior. Após essas etapas, o ar é utilizado para o aquecimento da água de alimentação de caldeiras e para o aquecimento do ar nos queimadores do forno. Convém destacar, no entanto, que existem outras opções para o aproveitamento do calor de exaustão das chaminés. Segundo a Sacmi (2021), pode-se utilizá-lo em diferentes funções ou equipamentos:

- Secadores de produtos a verde;
- Secadores de esmalte;
- Secadores de moldes;
- Pré-aquecimento do ar de combustão;
- Planta de ar condicionado;
- Produção de água quente para integrar o calor com caldeira centralizada;
- Bancada de colagem;
- Atomizadores;
- Outros consumidores de calor na planta.

O melhor aproveitamento do calor perdido do forno depende de diversos fatores, desde o espaço na fábrica para a instalação de tubulações de recirculação, até cálculos precisos das alternativas para determinar qual o melhor rendimento. Um forno moderno, como das grandes empresas do setor, apresenta, em seu projeto, a melhor maneira de aproveitar o calor efluente. Primeiramente, no próprio forno: trocadores de calor (tubos de carbetto de silício) são instalados na zona de resfriamento, e o calor recuperado é utilizado para o pré-aquecimento do ar de combustão, o que, comprovadamente, aporta uma significativa economia de combustível ao processo. Em uma segunda escolha, uma recuperação extra de energia pode ser obtida mediante a instalação de trocadores de calor nos dutos e nas chaminés. No caso de instalações antigas de fornos, deve-se considerar, no mínimo, o aproveitamento dessa última forma de recuperação de calor.

Destaca-se que a redução do consumo de combustível pode gerar uma economia de mais de US\$ 350.000 por ano, para a completa utilização do calor perdido, no exemplo da Figura 6.36. Além disso, a indústria ganha em

redução das emissões de CO_2 , o que é cada vez mais importante na produção industrial moderna.

Dois tipos de trocadores de calor para a instalação em dutos ou chaminés são mostrados na Figura 6.37. A economia estimada para a recuperação indireta, em um forno túnel novo, é cerca de US\$ 150.000/ano, com redução de 500-700 toneladas de CO_2 /ano, sendo o retorno do investimento em menos de dois anos. No trocador da Figura 6.37B, a água quente gerada pode ser encaminhada para os secadores, aos geradores de ar quente ou diretamente à alimentação da caldeira.

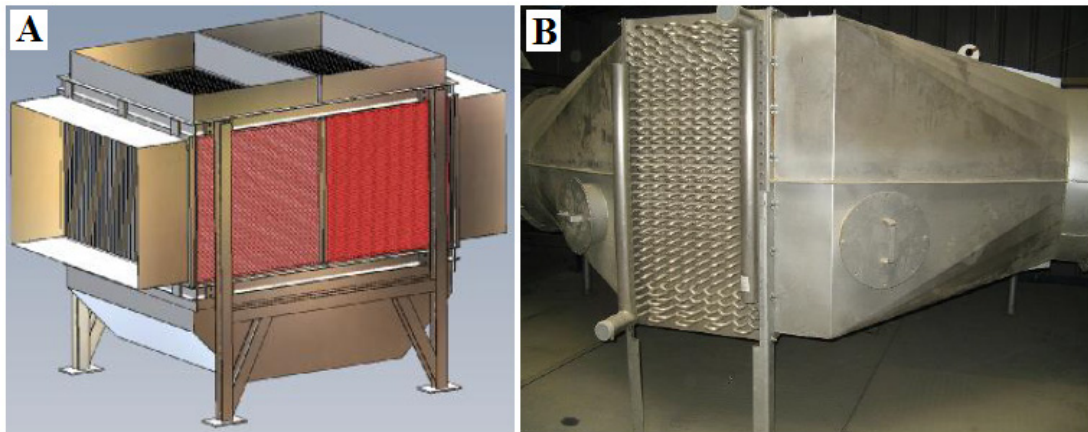


FIGURA 6.37 Trocadores de calores para dutos e chaminés. A: De placas (gás de exaustão/ar). B: De casco e tubos (gás de exaustão/água).

Conforme a Riedhammer (2021), a aplicação dos novos conceitos de reuso de energia e de redução das emissões têm um potencial de economia de 46% em um forno túnel na queima de louças. Esses conceitos são ilustrados na Figura 6.38.

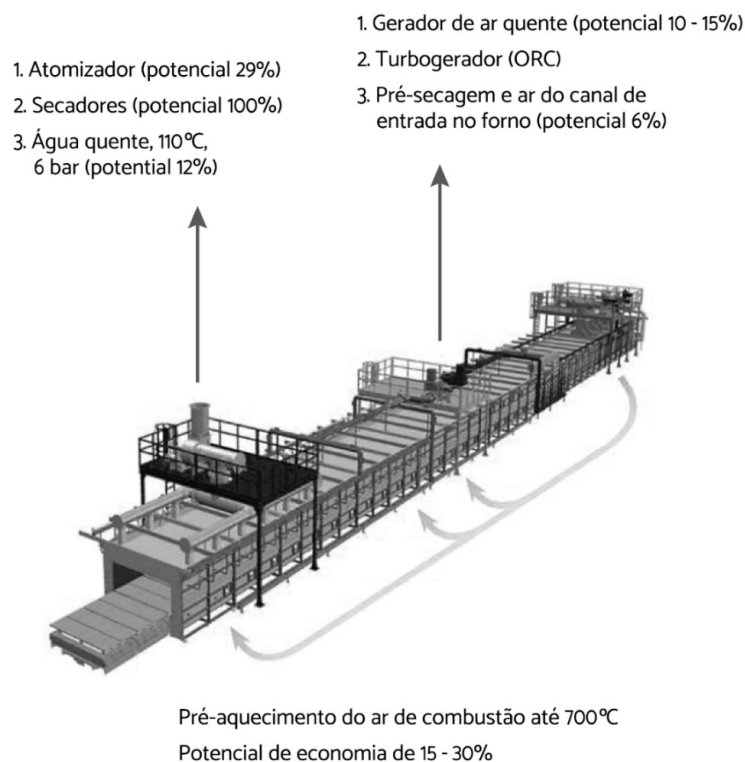


FIGURA 6.38 Reaproveitamento de energia em um forno túnel com respectivo potencial de economia em cada ação. ORC – Organic Rankine Cycles.

Na prática industrial, ou seja, no dia a dia da empresa, são monitorados alguns parâmetros do forno contínuo, como:

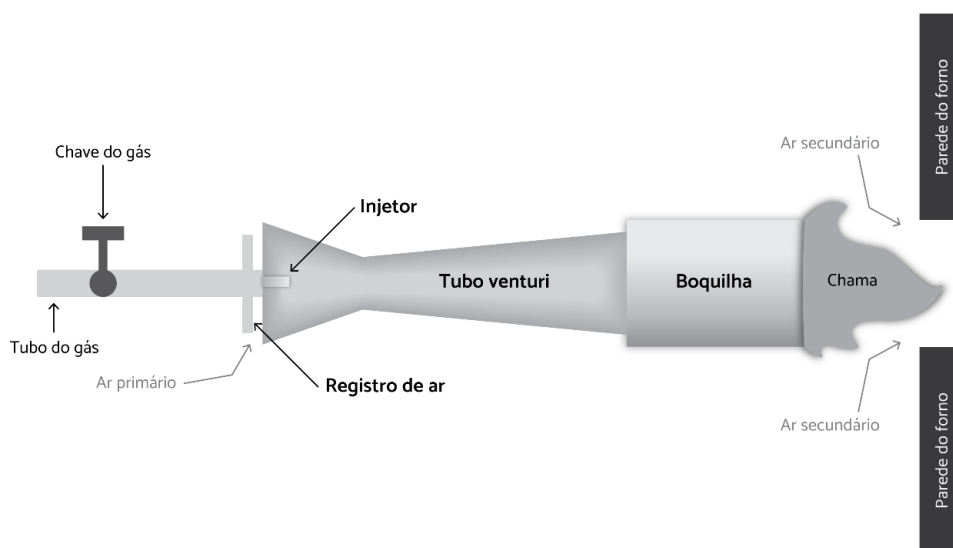
- Entrada de produtos (massa e umidade);
- Consumo de combustível;
- Temperatura e vazão das correntes de saída de ar/gás e dos produtos;
- Análise da composição dos gases de combustão;
- Perfil térmico e pressão do forno.

Sempre que os valores medidos saírem da rotina, previamente determinada no quadro de valores "alvo", deve-se revisar uma série de parâmetros de controle. Usualmente, verifica-se a eficiência de carregamento do forno (distribuição ou densidade de carga no forno), a umidade das peças antes da queima, o poder calorífico inferior (PCI) do combustível, a regulagem dos queimadores, a temperatura de chama, a regulagem dos controladores de fluxo de ar, entre outros.

6.7 QUEIMADORES

O queimador consiste em um cone refratário de carbetto de silício (SiC), podendo ser descrito como um equipamento de concepção simples, utilizado para a mistura do gás combustível com o ar, alcançando uma combustão eficiente e regulando a injeção da chama e dos gases no forno. Existem queimadores para as diferentes categorias de combustível, como gás natural ou GLP, óleos diversos, etc. Os queimadores para combustíveis gasosos são os mais empregados na indústria cerâmica.

Uma combustão eficiente depende da correta proporção e de uma eficiente mistura do ar de combustão com o combustível, utilizando-se para isso "dois tipos" de ar. O ar primário é aquele que entra no queimador por sucção do Venturi, misturando-se na entrada do forno com o gás emitido pelo injetor. O ar primário é regulado pelo registro, de maneira que a mescla ar/gás seja a mais adequada para a atmosfera de queima desejada; utiliza-se, normalmente, uma combustão com o consumo de ~20% de ar primário. O ar secundário é absorvido pelo forno através das aberturas entre a boquilha do queimador e a boca da chama, alcançando cerca de 80% de ar secundário para uma combustão eficiente. O queimador é ilustrado na Figura 6.39.



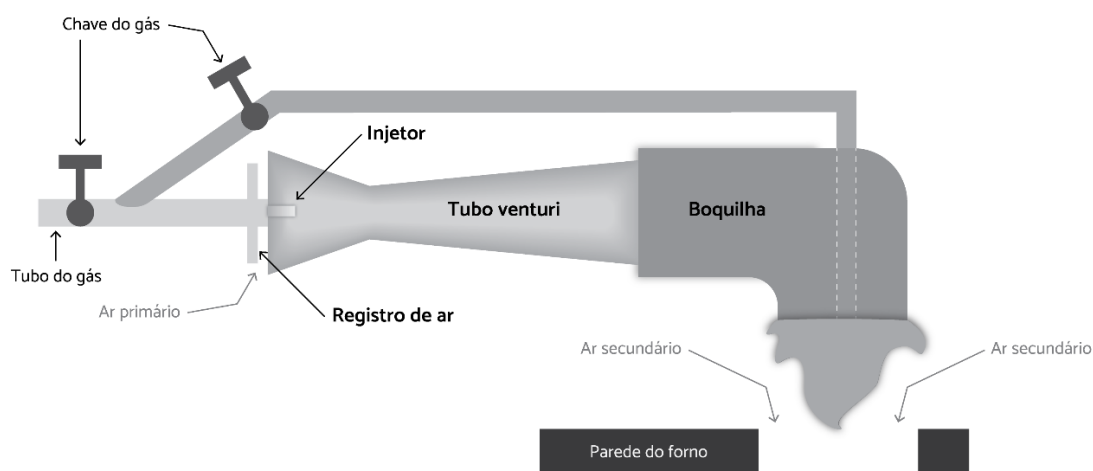
Fonte: Adaptada de Canotilho, 2003.

FIGURA 6.39 Modelo de queimador atmosférico normal para atmosfera oxidante.

Toda queima deve iniciar com uma chama oxidante até o forno atingir $\sim 850^{\circ}\text{C}$. Em cada etapa, deve ser controlada a vazão do ar primário, observando-se a chama, ou seja, a cor e a posição ou comprimento da chama. A admissão de gás deve ser controlada abrindo-se a válvula gradualmente para que a temperatura suba de modo constante. A chama deve apresentar uma cor esverdeada, indicando uma atmosfera neutra, ideal para uma boa queima. A falta de ar primário e um excesso de gás irá originar uma atmosfera redutora, com deficiência em oxigênio e uma cor de chama muito amarelada. De modo contrário, ar primário em excesso produzirá uma atmosfera muito oxidante, e a temperatura do forno não irá subir.

O forno necessita, por vezes, de mais aberturas para entrada de ar secundário, sobretudo, nas primeiras etapas da queima, quando há grande geração de vapor e gases procedentes da secagem das peças e da queima da matéria orgânica presente nas argilas. Acima de 450°C , essas aberturas podem ser fechadas gradualmente com tampões refratários.

A Figura 6.40 mostra outro tipo de queimador atmosférico. Esse permite a obtenção de uma redução intensa na parte final da queima, com a abertura para a passagem de gás do tubo de redução.

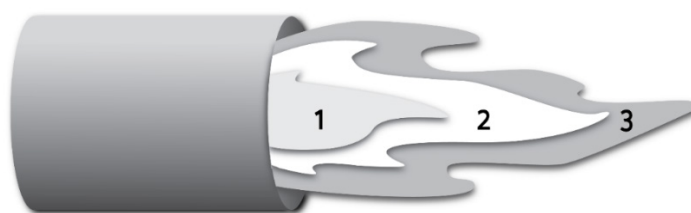


Fonte: Adaptada de Canotilho, 2003.

FIGURA 6.40 Modelo de queimador atmosférico normal para atmosfera redutora. Fonte: Adaptada de Canotilho, 2003.

O objetivo do queimador é a produção de calor derivado da combustão completa da mistura ar-gás. Embora em alguns casos se utilize uma queima redutora (como na queima da porcelana dura), a chama ótima é a oxidante. Toda chama é constituída por 3 zonas distintas. Um cone interior (1), um cone médio (2) e um cone exterior (3), todos superpostos (Figura 6.41):

- 1º cone: interno – É incolor e redutor. É formado por gases ainda não consumidos que vem do interior do queimador. Esta zona é a de menor temperatura;
- 2º cone: intermédio – De cor esverdeada e de maior luminosidade. É formado pelas partículas provenientes do cone 1. Aqui, elas se decompõem sob a forma de vapores e sofrem uma combustão incompleta, queimando o hidrogênio (H_2) e o anidrido carbônico (CO_2). A combustão do H_2 eleva a temperatura e deixa livre o carbono (C) que se separa da cadeia de hidrocarbonetos do combustível e chega ao cone externo.
- 3º cone: exterior – Este cone azul, oxidante, resulta da queima (oxidação) das partículas carbonosas, gerando calor e luz alaranjada nas pontas da chama. Essa cor é devido à queima do carbono em presença de oxigênio abundante a altas temperaturas (1400°C). As moléculas de carbono ao se oxidarem tornam-se incandescentes e adquirem a cor alaranjada que é diferente da cor amarela da chama de redução, que é também fuliginosa.



Fonte: Canotilho, 2003.

FIGURA 6.41 Chama na boca de queimador atmosférico.

6.7.1 Sistema de combustão

Os combustíveis gás natural e GLP são queimados na câmara de combustão, gerando os gases de combustão a serem expulsos na câmara do forno.

A mistura (ar de combustão e combustível) é introduzida na câmara de combustão pelo queimador. A saída de gás quente desse equipamento ocorre a uma velocidade de 80-100 m/s e produz a turbulência e a mistura da atmosfera do forno, com o objetivo de melhorar as propriedades isotérmicas. Os sistemas de mistura combustível e ar de combustão, são os seguintes:

Sistema de ar fixo/gás modulado:

- A quantidade de ar de combustão soprada no forno é constante;
- A troca de calor convectiva entre gás de combustão e produto é constante e intensa (zona de pré-aquecimento);
- A energia de aquecimento é ajustada modulando o fluxo de gás;
- A temperatura da chama é variável;
- Boa estabilidade da pressão do forno;
- Consumo de combustível não otimizado.

Sistema de ar/gás modulado:

- A quantidade de ar de combustão soprado no forno é variável;
- A troca de calor convectivo entre os gases da queima e o produto é variável e menos intensa (zona de pré-aquecimento);
- A potência de aquecimento é ajustada modulando o ar e o gás com uma relação constante;
- A temperatura da chama é constante;
- Gera boa estabilidade da pressão do forno;
- O consumo de combustível é otimizado.

Para limitar o consumo de energia, o ar de combustão pode ser pré-aquecido, podendo, para esse fim, ser utilizado o calor reciclado do resfriamento das peças ou dos trocadores instalados na saída de gases do forno. A economia está na ordem de 2-3% quando o ar com temperatura próxima a 100°C é aproveitado. O calor, que é facilmente recuperado da zona de resfriamento do forno, onde as temperaturas podem alcançar 230-250°C, pode gerar uma economia na ordem de 5-8%.

6.8 REQUEIMA

A requeima é um processo empregado após o controle de qualidade e seleção das peças queimadas. Esse controle é realizado por pessoal especializado que separa as peças com pequenos defeitos, passíveis de serem corrigidos. O reparo de defeitos geralmente envolve uma esmaltação parcial, de modo que os artigos devem sofrer uma nova queima, também chamada de "requeima". O objetivo da requeima é aumentar a quantidade de peças de primeira e de segunda qualidade no processo produtivo.

Os defeitos que podem ser corrigidos pela requeima, entre outros, incluem:

- Contaminações pontuais na superfície do esmalte (pinta de ferro);
- Furo no esmalte;
- Falta de esmalte na superfície esmaltada.

O procedimento envolve a raspagem da superfície defeituosa (contaminações/furo no esmalte) com o auxílio de uma pequena broca pneumática e posterior restauração com a "pasta de reparo". Essa pasta é preparada a partir do próprio esmalte, especificamente para a aplicação no local defeituoso da peça cerâmica, utilizando-se um pincel ou espátula. Em alguns casos, pode-se conseguir "esconder" o defeito, cobrindo-o com um decalque. Quando o defeito for falta de esmalte, as partes que não foram cobertas pelo esmalte são novamente esmaltadas. É importante notar que a requeima é economicamente viável apenas para peças de alto valor agregado.

6.9 ANEXO - CÁLCULO DO RENDIMENTO TÉRMICO DE FORNO CONTÍNUO

As discussões apresentadas no Item 6.6.1 "Rendimento térmico do forno túnel" são complementadas aqui com base no estudo *Evaluación de la eficiencia térmica del horno túnel de cocción de sanitarios cerámicos de la planta n°1 Fanalozza Penco (Chile)*, de J.L.V. Inostroza (2013), fazendo-se uma síntese de partes do cálculo do referido autor e acrescentando-se algumas outras informações.

6.9.1 Método direto

No método direto, o rendimento do forno é calculado utilizando-se a Equação 6.1, que representa a razão entre o fluxo de calor necessário para o processo, Q_{processo} , e o fluxo de calor aportado pelo combustível, Q_{GLP} . Nesse caso, o gás liquefeito de petróleo (GLP) é a fonte de energia.

$$\eta_{DIR} = \left(\frac{Q_{\text{processo}}}{Q_{\text{GLP}}} \right) * 100 [\%] \quad (6.1)$$

Onde,

η_{DIR} = rendimento do forno considerando o método direto.

Q_{processo} = calor necessário para o processo de queima das peças cerâmicas, sem considerar as perdas inerentes ao forno.

Q_{GLP} = calor gerado pela queima do combustível (GLP).

Cálculo do calor necessário para o processo de queima

No processo de queima, o corpo cerâmico necessita de energia para seu aquecimento e para realizar as transformações físico-químicas que sofrem as matérias-primas. Nessa simplificação, a energia é denominada como "calor do processo" (Q_{processo}) e pode ser definida como:

$$Q_{\text{processo}} = m_{\text{peças}} * (\text{Umidade} * q_{\text{secagem}} + q_{\text{massa}}) \quad (6.2)$$

Onde,

$m_{\text{peças}}$ = fluxo mássico das peças na entrada do forno. Massa das peças (kg) por determinado período de tempo (hora, dia, mês, etc.)

Umidade = umidade média das peças na entrada do forno (%)

q_{secagem} = calor necessário para secar determinada massa de produto

q_{massa} = calor de sinterização da pasta cerâmica

Primeiramente, é preciso calcular a energia para a retirada da água residual nas peças.

Cálculo do calor necessário para secar determinada massa de produto

Quando é conhecida a porcentagem de umidade média da carga na entrada do forno, a quantidade de calor absorvido para evaporar a água é expressa conforme a Equação 6.3:

$$q_{\text{secagem}} = q_{\text{água}} + q_{\text{latente}} + q_{\text{vapor}} \quad (6.3)$$

Onde,

$q_{\text{água}}$ = Calor (sensível) necessário para elevar a temperatura da água de 30°C a 100°C.

q_{latente} = Calor (latente) necessário para converter toda água em vapor a 100°C.

q_{vapor} = Calor (sensível) necessário para subir a temperatura do vapor de 100°C a 200°C.

De acordo com os cálculos propostos por Inostroza (2013), o calor de secagem depende do calor consumido para evaporar uma determinada massa de água, conforme:

$$q_{\text{água}} = c_p \text{ H}_2\text{O} \times \Delta T1 = 4,1868 \times 70 = 293,09 \text{ [kJ/kg]}$$

$$q_{\text{latente}} = \Delta H \text{ vapor} = 2256,1 \text{ [kJ/kg]}$$

$$q_{\text{vapor}} = c_p \text{ vapor} \times \Delta T2 = 2,52 \times 100 = 252 \text{ [kJ/kg]}$$

$$q_{\text{secagem}} = 293,09 + 2256,1 + 252 = 2801,19 \text{ [kJ/kg]}$$

Observação: Inostroza calcula o calor de cada componente e depois multiplica pela massa na determinação do Q_{processo} . Do mesmo modo, pode-se empregar outro meio para determinar o calor de secagem (eliminação da água residual das peças):

$$\Delta H \text{ secagem} = M \text{ água} \times (c_p \text{ água} \times \Delta T1 + \Delta H \text{ vaporização} + c_p \text{ vapor} \times \Delta T2)$$

Onde,

ΔH : variação de entalpia

$\Delta T1$: temperatura de evaporação (100°C) – temperatura ambiente (30°C)

$\Delta T2$: temperatura do vapor aquecido (200°C; zona de aquecimento) - temperatura de evaporação (100°C)

M: massa de água
 cp: calor específico

Cálculo do calor de sinterização da pasta cerâmica

O calor de sinterização da massa cerâmica representa a energia necessária para queimar as peças secas. O calor de sinterização (q_{massa}) pode ser expresso conforme a Equação 6.4:

$$q_{massa} = (1 - umidade) * Cp_{massa}(T_f - T_i) \quad (6.4)$$

Onde,

Cp_{massa} = calor específico da massa cerâmica

umidade = umidade média das peças na entrada do forno

T_i : temperatura inicial da etapa de queima

T_f : temperatura máxima da etapa de queima

Uma boa aproximação para o valor do calor específico da massa cerâmica foi proposta por F. Singer (1963). Os calores específicos para argila, quartzo e feldspato podem ser aproximados por (temperatura absoluta, K):

- Argila = 0,502 [kcal/(kg.K)]

- Quartzo e feldspato = 0,264 [kcal/(kg.K)]

Considerando uma composição típica de grês, 35,8% de argila e 64,2% de feldspato + quartzo, o valor do calor específico pode ser aproximado conforme o seguinte cálculo:

$$Cp_{massa} = 0,358 * 0,502 + 0,642 * 0,264 = 0,3492 \left[\frac{\text{kcal}}{\text{kgK}} \right] = 1,462 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \right]$$

Portanto, após obtido o calor específico da massa, pode-se calcular o calor de sinterização da massa (q_{massa}). Para esse cálculo, considera-se a umidade de 1% e a temperatura inicial e final, respectivamente, de 30°C (303 K) e 1152°C (1425 K).

$$q_{massa} = (1 - \%umidade) * C_{massa}(T_f - T_i)$$

$$q_{massa} = (1 - 0,01) * 1,462(1425 - 303)$$

$$q_{massa} = 1623,96 \text{ kJ/kg}$$

Considerando uma queima diária de 57.398 kg de produto, tem-se um fluxo mássico de queima de 0,6643 kg/s.

O calor do processo pode ser calculado, de acordo com:

$$Q_{processo} = m_{peças} * (Umidade * q_{secagem} + q_{massa})$$

$$Q_{processo} = 0,6643 * (0,01 * 2801,19 + 1623,96)$$

$$Q_{processo} = 1096,89 \text{ kJ/s}$$

$$Q_{processo} = 1096,89 \text{ kW}$$

Cálculo do fluxo de calor fornecido pelo combustível (GLP)

$$Q_{GLP} = V_{GLP} * PCI_{GLP} \quad (6.5)$$

Onde,

Q_{GLP} = calor fornecido pela queima do GLP (kW)

V_{GLP} = vazão de GLP (Nm³/h)

PCI_{GLP} = poder calorífico inferior do GLP (kJ/Nm³)

Nesse exemplo, o consumo de gás é da ordem de 3244 m³/dia de GLP (pressão absoluta de 1,052 bar e temperatura de 30°C). Segundo as informações da distribuidora, o poder calorífico inferior do GLP é de 91.194 kJ/Nm³.

Para calcular o calor fornecido pela queima do gás, primeiramente, deve-se calcular o volume normal do gás, por meio da equação dos gases ideais (Equação 6.6):

$$\frac{P_0 * v_0}{t_0} = \frac{P_n * v_n}{t_n} \quad (6.6)$$

Rearranjando-se:

$$v_n = \frac{P_0 * v_0 * t_n}{t_0 * P_n}$$

Onde,

P_0 = 1,052 bar (pressão de operação)

v_0 = 3244 m³/dia

t_0 = 30°C = 303 K

P_n = 1,01 bar (pressão normal)

t_n = 0°C = 273 K (temperatura normal)

Então:

$$v_n = \frac{1,052 * 3244 * 273}{1,01 * 303}$$

$$v_n = 3044,355 \text{ Nm}^3 \text{ (volume normal)}$$

Transformando o consumo diário em segundos:

$$v_n = 3044,355 * \frac{1}{86400} = 0,035236 \text{ N m}^3/\text{s}$$

O calor aportado pelo GLP será:

$$Q_{GLP} = 0,035236 * 91.194$$

$$Q_{GLP} = 3213,32 \frac{\text{kJ}}{\text{s}}$$

$$Q_{GLP} = 3213,32 \text{ kW}$$

Portanto, o rendimento direto pode ser calculado:

$$Q_{\text{processo}} = 1096,89 \text{ kW}$$

$$Q_{\text{GLP}} = 3213,32 \text{ kW}$$

$$\eta_{\text{DIR}} = \left(\frac{Q_{\text{processo}}}{Q_{\text{GLP}}} \right) * 100 \text{ [%]}$$

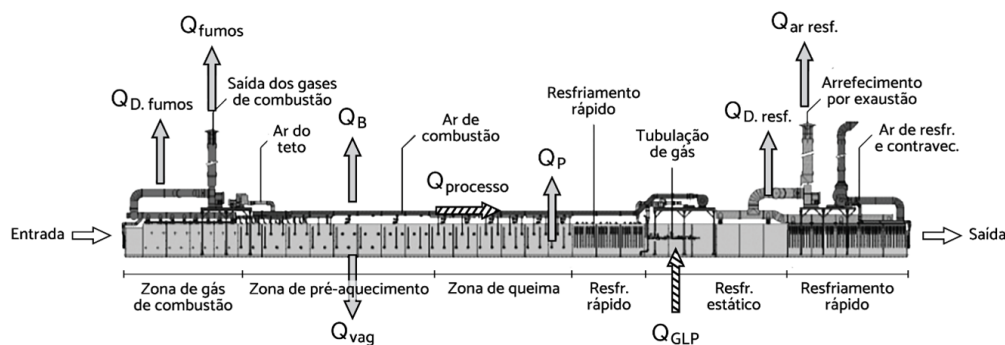
$$\eta_{\text{DIR}} = \left(\frac{1096,89}{3213,32} \right) * 100 \text{ [%]}$$

$$\eta_{\text{DIR}} = 34,14 \text{ %}$$

Observação: O rendimento direto, ou eficiência térmica do forno, é expresso pela razão entre o "calor efetivo" dividido pela "entrada de calor". O calor efetivo é definido como o calor necessário à queima do produto cerâmico, ou seja, é a massa (ou fluxo mássico) multiplicada pelo calor específico do produto, em função do aquecimento até a temperatura máxima (descontado o calor necessário para a eliminação da umidade da peça).

6.9.2 Método indireto

O cálculo do rendimento indireto do forno envolve todas as perdas de energia térmica (fluxo de calor de saída) durante o processo de queima. Portanto, de forma geral, envolve o balanço de todas as entradas e saídas de calor durante o processo de queima das cerâmicas. A Figura 6.42 apresenta os fluxos de calor em um forno túnel Sacmi, considerando o modelo proposto por Inostroza (2013).



Fonte: Adaptada de Inostroza, 2013.

FIGURA 6.42 Esquema dos fluxos de calor no forno túnel.

A Equação 6.7 apresenta os parâmetros considerados para avaliar o rendimento através do método indireto.

$$\eta_{\text{IND}} = 1 - \left(\frac{Q_P + Q_B + Q_{\text{vag}} + Q_{D \text{ humo}} + Q_{D \text{ resf}} + Q_{\text{fumos}} + Q_{\text{Ar resf}}}{Q_{\text{GLP}}} \right) * 100 \text{ [%]} \quad (6.7)$$

Os parâmetros usados no cálculo do método indireto e suas definições são:

- Perdas de energia através das paredes laterais (Q_p): calor conduzido através das paredes laterais, devido à diferença de temperatura entre o meio interno e externo do forno. A uma temperatura constante, as perdas de parede permanecerão constantes, independentemente da taxa de produção. Podem ser separadas de acordo com a zona de queima do forno: extração de fumos, pré-aquecimento, queima, resfriamento rápido, resfriamento lento e arrefecimento final, pois em cada zona do forno as paredes são compostas de diferentes espessuras e diferentes tipos de elementos isolantes;
- Perdas através da abóboda (teto) do forno (Q_b): calor conduzido através do teto do forno, devido à

diferença de temperatura entre o interior e o exterior. A uma temperatura constante, perdas através do teto permanecerão constantes, independentemente da taxa de produção. As perdas de calor através da abóboda do forno são consideradas conforme a zona de queima ao longo do forno contínuo, que são (como nas paredes laterais): extração de fumos, pré-aquecimento, queima, resfriamento rápido, resfriamento lento e arrefecimento final;

- Perdas através dos dutos de circulação de ar de resfriamento ($Q_{D\text{ Resf.}}$): calor conduzido através da tubulação do ar de resfriamento;
- Perdas através do duto dos fumos ($Q_{D\text{ Fumos}}$): calor transportado através da tubulação de exaustão dos gases de combustão (início do forno);
- Perdas pelo fluxo de saída do ar de resfriamento ($Q_{Ar\text{ Resf}}$): calor associado à saída do ar de resfriamento utilizado no final do forno, para o resfriamento das peças;
- Perdas pelo fluxo de descarga de fumos (Q_{Fumos}): calor associado à saída dos gases de exaustão da zona de pré-aquecimento e aquecimento;
- Perdas pelas vagonetas (Q_{Vag}): calor associado as trocas de calor entre as vagonetas e o meio externo;
- Entrada bruta de calor (Q_{LPG}): quantidade total de calor usada pelo forno. É igual à quantidade de combustível queimado multiplicado pelo seu poder calorífico (vazão $GLP \times PCI$).

6.10 BIBLIOGRAFIA

1. Avgustinik, A.I., Cerâmica, editorial Reverté S.A. Barcelona, 1983.
2. Baccarin, L.I.P., Bielefeldt W.V., Bragança S.R., Evaluation of thermodynamic simulation (FactSage) for the interpretation of the presence of phases and the firing behavior of triaxial ceramics, *Ceramics International* 47 (2021) 21522–21529.
3. Ballvé, M.P., Bragança, S.R., Novos fundentes para produção da porcelana de ossos *Cerâmica* 56 (2010) 57-65.
4. Barsoum, M.W. *Fundamentals of ceramics*, 2ª edição, Taylor&Francis, Boca Raton (2019).
5. Bragança, S.R., Bergmann, C.P., Hübner, H., Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 3761–3768.
6. Bragança, S.R., Bergmann, C.P., Produção de porcelana de ossos e caracterização de suas propriedades técnicas, *Cerâmica* 52 (2006) 205-212.
7. Bragança, S.R., Desenvolvimento de uma cerâmica triaxial utilizando vidro como fundente e relação entre microestrutura e propriedades tecnológicas. Tese de doutorado, PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, RS, 2002.
8. Canotilho, M. H. P. C., Processos de cozedura em cerâmica, Instituto Politécnico de Bragança, Portugal, 2003.
9. Carty, W.M., Observations on the Glass Phase Composition in Porcelains *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 23, 2 (2002) 79-94.
10. Carty, W.M., Senapati, U., Porcelain - raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior. *J. Am. Ceram. Society* 81 (1998) 3–20.

11. Cooper, J.J., Bone for Bone China, *Br. Ceram. Trans.*, 94, 4 (1995) 165-168.
12. da Cruz, J.A.F., *Optimização energética dos fornos de uma indústria do sector cerâmico*, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, 2009.
13. da Cruz, R.T., Bergmann, C.P., Bragança, S.R., *Caracterização tecnológica da argila plástica de Pântano Grande-RS*. 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008.
14. Dadam, A.P., *Análise térmica de um forno túnel utilizado na indústria de cerâmica vermelha*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
15. Eppler, R. A., Obstler, M., *Understanding glazes*, The American Ceramic Society, Ohio, USA, 2005.
16. Ferrer, S., Mezquita, A. Aguilera, V.M., Monfort, A., *Beyond the energy balance: Exergy analysis of an industrial roller kiln firing porcelain tiles*, *Applied Thermal Engineering* 150 (2019) 1002–1015.
17. Fortuna, D., *Ceramic Technology Sanitaryware*, Faenza Editrice, 2000.
18. Francis, L.F., Stadler, B.J.H., Roberts, C.C., *Materials Processing: A Unified Approach to Processing of Metals, Ceramics and Polymers*, 2016.
19. Gadikota, G., Zhang, O., Allen, O.A., *In Situ Angstrom-to-Micrometer Characterization of the Structural and Microstructural Changes in Kaolinite on Heating Using Ultrasmall-Angle, Small-Angle, and Wide-Angle X-ray Scattering (USAXS/SAXS/WAXS)*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 41 (2017) 11791-11801.
20. Gardeik H.O., Scholz, R., *Thermal technology for tunnel kiln firing in the ceramic industry*. *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1981.
21. Herrmann, R., *Firing of whitewares*. *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1989.
22. Himmelblau, D.M., Riggs, J.B., *Basic principles and calculations in chemical engineering*, 8ed, Prentice Hall, New Jersey, 2012.
23. Hübner, H., *Structure and properties of ceramic materials*. *Apostila de Curso*, 2000.
24. Inostroza, L.J.V., Sánchez, J.A.G., *Evaluación de la eficiencia térmica del horno túnel de cocción de sanitarios cerámicos de la Planta N°1 Fanaloza Penco*; Universidad del Bío-Bío. Departamento de Ingeniería Mecánica, Chile, 2013.
25. Iqbal, Y., Lee, W.E., *Fired porcelain microstructures revisited*, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 12 (1999) 3584-3590.
26. Iqbal, Y., Lee, W.E., *Microstructural evolution in triaxial porcelain*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (12) p.3121-27, 2000.
27. Iqbal, Y., Messer, P.F., Lee, W.E., *Microstructural evolution in bone china*, *Brit. Ceram. Trans.* 99, 5 (2000) 193-199.
28. Iqbal, Y., Messer, P.F., Lee, W.E., *Non-equilibrium microstructure of bone china*, *Brit. Ceram. Trans.* 99, 3 (2000) 110–116.
29. Kingery, W.D., Kent, Bowen, H.K., Uhlmann, D.R., *Introduction to Ceramics*, 2a edição, Ed. Wiley, 1976.

30. Kobayashi, Y., Ohira, O., Ohashi, Y., Kat, E., Effect of firing temperature on bending strength of porcelains for tableware. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 7 (1992) 1801-1806.
31. Lengler, H.C.M., Controle da porosidade em fases vítreas formadas pela ação de fundentes em cerâmicas gresificadas, tese doutorado, PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, RS, 2006.
32. Moreno-Maroto, J.M., Cobo-Ceacero, C.J., Uceda-Rodríguez, M., Cotes-Palomino, T., Martínez García, C., Javier, C., Alonso-Azcárate, J., Unraveling the expansion mechanism in lightweight aggregates: Demonstrating that bloating barely requires gas, *Construction and Building Materials* 247 (2020) 1-10.
33. Mörtel, H., Pham-Gia, K., Examining reactions kinetics in the fast firing of porcelain in dependence from different raw materials, *cfi/Ber. DKG* 77, 5 (2000) 26-31.
34. Norton, F.H., *Fine ceramics technology and applications*. Mc Graw-Hill inc., Malabar-FL, 1987.
35. Ohya, Y., Takahashi, Y., Acoustic emission from a porcelain body during cooling. *J. Am. Cer. Soc.*, 82 (2), p. 445-48, 1999.
36. Pask, J.A., Tomsia, A.P., Formation of Mullite from Sol-Gel Mixtures and Kaolinite *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2367– 2373.
37. Rado, P. The strange case of hard porcelain. *Transactions and Journal of the British Cer. Soc.*, 70 (1971) 131-39.
38. Rado, P., *An introduction of technology of pottery*, Pergamon press, 2nd ed., Oxford England, 1988.
39. Rado, P., *Bone china*, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1981.
40. Rahaman, M.N., *Sintering of Ceramics*. CRC Press, Boca Raton, 2007.
41. Reed, J.S., *Principles of ceramic processing*, Wiley-Interscience, 2ª ed., New York, 1995.
42. Schüller, K.H., *Porcelain*, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1979.
43. Singer, F., Singer, S., *Industrial ceramics*. Londres, Champan & Hall Ltda, 1963.
44. Stanmore, B. R., Gilot, P., Review – calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. *Fuel Processing Technology*, 86 (2005) 1707-1743.
45. Thiede D., Formstabilität von Porzellanmassen im Schnellbrand, *Keramische Zeitschrift*, 50, 4, (1998) 249-256.
46. Zimmer, A., Bragança, S.R., A review of waste glass as a raw material for whitewares, *Journal of Environmental Management*, 244 (2019) 161–171.

6.11 BIBLIOGRAFIA NA WEB

1. *Ceramic Industry's Annual Data Book & Buyers' Guide* (2019). Website: www.ceramicindustry.com. Acessado em 2020.

2. Ceramifor. Website: www.ceramifor.com/pt/Ceramics/Industrias/Tableware. Empresa do grupo Cerinnov. Acessado em 2021.
3. Ipsceramics. Website: www.ipsceramics.com. Acessado em 2022. "images and photographs by kind permission of IPS Ceramics".
4. Lippert. Website: www.lippert.de. Acessado em 2021.
5. Luminarc. Website: www.luminarc.com ou www.arc-online.com/en-us/brand/luminarc. Acessado em 2021.
6. Riedhammer. Website: www.riedhammer.de. Acessado em 2021.
7. SACMI, Ceramic technology. Sanitaryware, SACMI IMOLA SC, Imola, 2010.
8. SAMA. Maschinenbau. Website: www.sama-online.com ou www.sacmi.com. Acessado em 2020 e 2021.
9. Vista Alegre. Website: www.vistaalegre.com ou <https://br.vistaalegre.com/institucional/processo/porcelana>. Acessado em 2021.

Agradecimentos pela permissão de uso de imagens

Grupo Sacmi (Sacmi, Sama, Riedhammer), Grupo Cerinnov (Ceramifor) e Ipsceramics.

7.1 ESMALTAÇÃO: CONCEITO E FUNÇÃO

A esmaltação é a etapa do processamento cerâmico em que as peças previamente conformadas recebem um recobrimento protetor – o esmalte. Esse esmalte consiste de uma mistura de matérias-primas inorgânicas finamente moídas, aplicadas sobre uma peça crua (seca) ou após a primeira queima (biscoito), formando um revestimento vítreo depois de queimado, o qual recobre a superfície. Por meio da aplicação de pouca quantidade de material e compondo uma camada bem fina, obtêm-se propriedades únicas, impossíveis de se conseguir somente com o corpo. Essa camada delgada contempla essencialmente duas funções: uma técnica e outra estética. O produto esmaltado apresenta as seguintes vantagens:

- Tem maior resistência mecânica;
- Tem maior resistência química;
- É impermeável a líquidos e gases;
- Tem textura lisa e é resistente à abrasão;
- É mais fácil de limpar, sendo mais higiênico;
- É fácil de ser decorado;
- Tem maior apelo estético (cor, brilho e efeitos diversos).

Além disso, algumas formulações de esmalte vêm sendo desenvolvidas a fim de proporcionar propriedades especiais, como a luminescência e a ação fungicida (particularmente desenvolvida para pisos em ambientes sanitários). Portanto, a esmaltação pode agregar outras funções que vão muito além do efeito decorativo.

A decoração cerâmica, etapa de embelezamento do esmalte, tem evoluído continuamente, propiciando cores mais intensas às peças, desenhos mais nítidos, imagens fotocopiadas e, até mesmo, efeitos 3D. Assim, podem-se esperar muitas inovações no campo da esmaltação/decoração, tornando o clássico produto cerâmico sempre atual na mesa.

O “esmalte” é, por vezes, referido como “vidrado” provavelmente por influência da literatura em língua espanhola que utiliza o termo *vidriado* para “esmalte”. Alguns autores fazem diferenciação entre os termos “esmalte” e “vidrado”, utilizando “esmalte” para o composto a ser aplicado (a úmido ou a seco) e “vidrado” para o produto consolidado. No entanto, na maioria das vezes, utiliza-se a denominação “esmalte” para ambos os casos. Na língua inglesa, diferencia-se *enamels* (ou *porcelain enamel*) e *glazing*, sendo *enamels* o revestimento de metais e *glazing* o revestimento de cerâmicos (Eppler, 1991).

A decoração é considerada a etapa mais importante para a valoração do item. Ela engloba, entre outras coisas, a definição do formato, da cor, do brilho e da textura da superfície. Envolve, portanto, tudo que define o apelo comercial de uma peça. Como diriam os especialistas em *marketing*: “A melhor estética é a meta para se conquistar o mercado”. Nesse sentido, embora seja certo que corpo e esmalte devam satisfazer os parâmetros técnicos necessários à comercialização de um produto, muitas vezes eles devem ser projetados e adaptados à otimização da aparência final de uma peça. Abordaremos os métodos de aplicação da decoração no Capítulo 8.

As cerâmicas finas de mesa são preferencialmente esmaltadas com uma camada transparente, para ressaltar a elevada alvura e a translucidez do item. Louças cotidianas, que não primam pela alvura, utilizam esmaltes opacos e, muitas vezes, coloridos. Contudo, em todas as cerâmicas de mesa, a presença de esmalte é fundamental para a higiene e a limpeza da peça. Quando o corpo é plenamente vitrificado, como nas porcelanas, ele torna-se impermeável, e isso impede a absorção de matéria orgânica junto com a água, mesmo que o produto seja lascado no uso. No caso das faianças, uma pequena trinca, mesmo que de difícil percepção, pode comprometer a sanidade da peça. No entanto, somente o esmalte, quando bem aplicado, garante uma superfície bem lisa, essencial para uma fácil limpeza.

7.2 ASPECTOS GERAIS

Os esmaltes são aplicados de modo a formar uma fina camada vítrea após a queima, alcançando, em geral, uma espessura de 0,15 a 0,5 mm sobre a peça. Nas louças finas, a espessura pode ser de 0,07 a 0,12 mm (Gales, 1987). Existem várias razões para proteger a superfície das cerâmicas de mesa por um esmalte, o qual deve propiciar uma série de propriedades físicas, químicas e mecânicas às peças. Dentre essas propriedades, diversas delas são consequência direta da menor porosidade/rugosidade da superfície, da interação mecânica e da ligação química entre o esmalte e o corpo.

Os materiais do esmalte fundem durante o processo de queima, formando um vidro líquido, que penetra na porosidade superficial do corpo, fechando-a no resfriamento. Esse vidro, ancorado nos poros e nas reentrâncias superficiais do corpo, forma uma camada de composição intermediária, podendo ocorrer a cristalização de novas fases, o que é fundamental para uma boa ligação corpo-esmalte.

Outras propriedades advêm da natureza da ligação vítrea e são intrínsecas ao estado vítreo do esmalte que recobre uma peça. Dentre elas, pode-se destacar: a porosidade nula, a resistência mecânica superficial, a resistência ao ataque químico, a interação com a luz e a facilidade de receber a decoração. Por conseguinte, o estudo das principais propriedades dos esmaltes é baseado na ciência dos vidros.

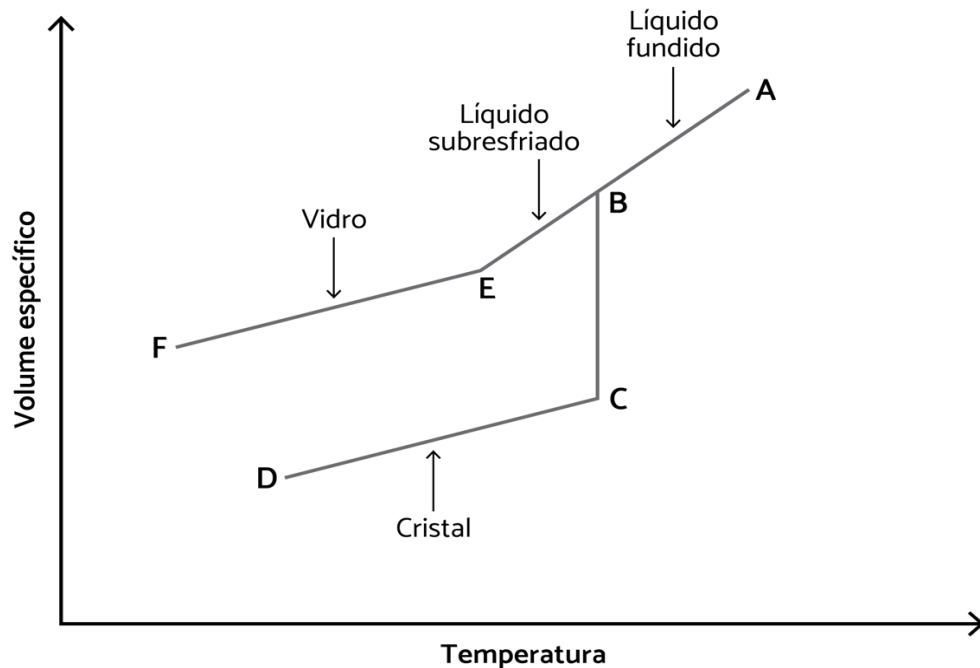
Antigamente, a otimização de uma formulação era um processo basicamente laboratorial, com incontáveis tentativas até alcançar a composição ideal. Nas últimas décadas, o domínio das propriedades do esmalte foi facilitado por uma melhor compreensão da natureza dos vidros. Face a isso, foram desenvolvidas equações que são resolvidas matematicamente e aperfeiçoadas por *softwares* específicos, de modo similar ao utilizado na definição da composição ideal da massa (ver Capítulo 3).

7.2.1 O estado vítreo e sua relação com as propriedades dos esmaltes

Dentre as diversas acepções existentes, define-se o vidro como: um líquido super-resfriado altamente viscoso de estrutura rígida; um sólido não cristalino; ou um material fundido e resfriado até um estado rígido, sem experimentar cristalização (ASTM C 162-80). Segundo a ciência dos materiais, o vidro é um material que possui uma estrutura reticular polimerizada com baixo número de coordenação, apresentando ordem apenas em pequenas distâncias (Callister, 2018). De uma forma bem genérica, a elevada viscosidade do material fundido durante o aquecimento impede a cristalização em um resfriamento relativamente rápido, dando origem ao que se denomina "vidro". De acordo com Setz e da Silva (2019) "vidro é um material sólido cuja rigidez pode ser definida por um valor preciso de viscosidade".

A Figura 7.1 mostra a formação de um vidro a partir do resfriamento de uma substância tal como a sílica, em função da temperatura de resfriamento e da correspondente variação de volume específico. Um conceito importante para o entendimento da natureza vítrea e sua relação com as propriedades dos esmaltes, depreende-se da Figura 7.1. Uma mesma substância, nesse caso a sílica (SiO_2), pode resfriar formando estruturas bem diferentes, como a sílica fundida (vidro de sílica), ou a sílica cristalina (quartzo, tridimita ou cristobalita), as quais possuem

propriedades físico-químicas distintas. O mesmo pode acontecer no resfriamento do esmalte: variações na taxa de resfriamento podem gerar estruturas diferentes, mesmo sem cristalização, as quais vão determinar as características desse material (Figura 7.2). Quanto maior for a diferença de temperatura nas condições de resfriamento, maiores serão as diferenças na estrutura e nas propriedades do esmalte. Pequenas variações na composição química, como a presença de impurezas, podem igualmente determinar variações estruturais.



Fonte: Adaptada de Callister, 2018.

FIGURA 7.1 Variação de volume específico a partir do resfriamento da temperatura em A. Resfriamento lento (A, B, C, D). Resfriamento rápido (A, E, F). Em B: temperatura de cristalização. Em E: temperatura de transição vítrea.

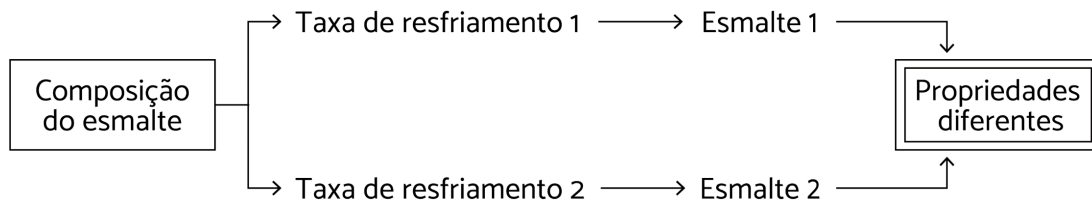
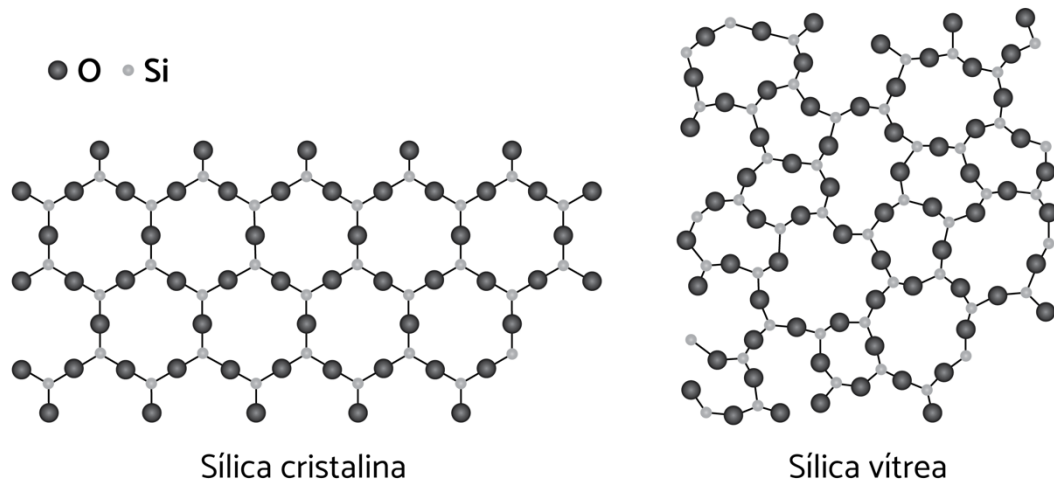


FIGURA 7.2 Ilustração da influência da taxa de resfriamento em um esmalte.

Os vidros apresentam dois aspectos estruturais característicos: relações de primeira vizinhança (ordem em pequenas distâncias) e uma estrutura tridimensional contínua de ligações primárias fortes formadas por tetraedros de SiO_4^{-4} compondo uma "rede ou retículo vítreo" em que cada tetraedro é ligado ao seguinte através de um átomo de oxigênio, compartilhando um vértice.

Em comparação com a sílica cristalina, no vidro há uma variação bem maior no espaçamento interatômico, já que a ausência de ordem em grandes distâncias introduz tensões e deformações internas nas unidades tetraédricas e, além disso, os ângulos das ligações apresentam variabilidade bem maior. Esses aspectos determinam, por exemplo, as propriedades mecânicas dos vidros. No entanto, é importante salientar que, embora os vidros não possuam uma ordenação atômica como a de um cristal, isso não significa que não haja certo grau de ordenamento (van Vlack, 1973). Na Figura 7.3 é mostrada a diferença entre a sílica cristalina e a sílica vítrea.



Fonte: Baseada em Shackelford, 2005.

FIGURA 7.3 Sílica em estrutura cristalina e vítrea.

Os vidros são formados naturalmente em uma rocha efusiva pelo rápido resfriamento do magma, que apresenta viscosidade elevada em razão do alto teor de sílica, de modo que não ocorre um crescimento significativo de cristais. São muito conhecidos os vidros vulcânicos, como a obsidiana, os quais, quando aprisionam quantidade apreciável de gases, formam as pedras-pomes ou púmice (Leinz, 2003).

Do ponto de vista químico, o vidro inorgânico é o resultado da união de óxidos inorgânicos não voláteis resultantes da fusão da sílica, proveniente de rochas silicosas. Quando presentes, os compostos alcalinos e alcalinos terrosos (carbonatos, sulfatos, etc.), aluminossilicatos (caulim, feldspatos, etc.) e outras substâncias em menores quantidades sofrem decomposição ou fusão e têm seus óxidos dissolvidos e incorporados na estrutura vítrea. A composição química de um vidro determina a sua estrutura, a qual governa as principais propriedades desse material. Essas, em geral, guardam forte ligação com as propriedades dos esmaltes.

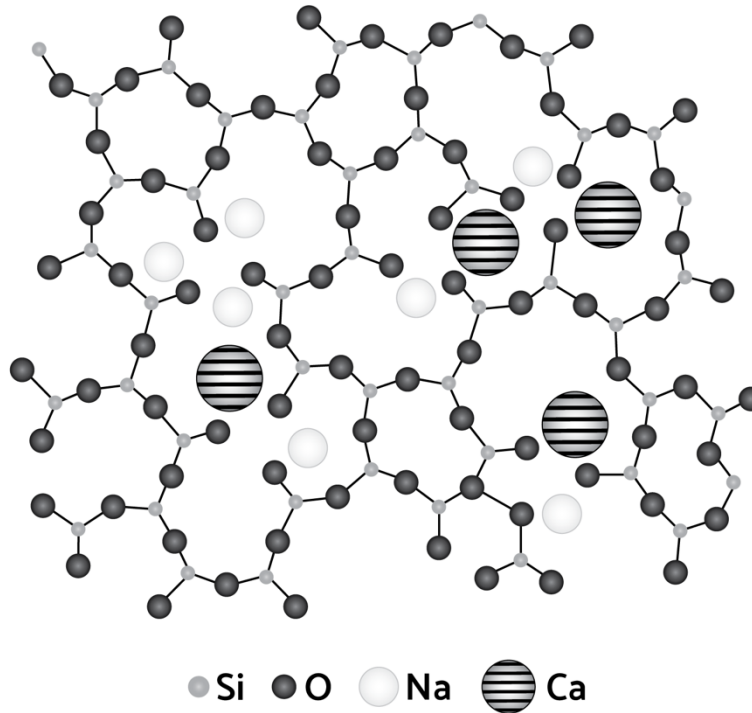
A sílica é o óxido mais utilizado na formação dos vidros. O anidrido bórico (B_2O_3) também é importante como "formador de rede", mas é empregado em menor quantidade nas formulações. Outros óxidos, como o anidrido fosfórico (P_2O_5), são de uso mais limitado, como em vidros ópticos. Simplificadamente, os formadores de retículo são as substâncias capazes de assumir a estrutura vítrea no processo de resfriamento. Em vidros de sílica com baixo teor de alcalinos, o boro produz uma coordenação trigonal plana, capaz de reduzir a coesão tridimensional da estrutura, levando à diminuição da temperatura de trabalho. Seu uso em substituição aos óxidos alcalinos decorre de os íons formadores de rede aumentarem muito menos o coeficiente de expansão térmica do que os íons modificadores de rede. Assim, o óxido de boro é frequentemente utilizado em vidros comerciais em que se deseja aumentar a resistência ao choque térmico.

Outros óxidos não formam vidros, mesmo em resfriamento brusco. No entanto, os óxidos "não formadores" são muito utilizados nos vidros porque abrem as estruturas tridimensionais, como mostrado na Figura 7.4, de maneira que são classificados como "modificadores de rede". Em consequência, várias propriedades são afetadas, como as propriedades térmicas, mecânicas, ópticas, entre outras, ocorrendo também a diminuição da viscosidade do vidro líquido. Esses óxidos atuam, sobretudo, como fundentes, diminuindo a temperatura de fusão e facilitando o processamento. O aumento da fluidez é uma consequência direta do efeito de "quebra da rede", sendo, por isso, esses óxidos também chamados de depolimerizadores. Os principais exemplos dessa classe são o Li_2O , o Na_2O e o K_2O . Entretanto, se a concentração de modificadores for muito elevada, pode ocorrer a devitrificação ou cristalização, o que levaria à perda de controle das propriedades dos vidros. Exceção se faz em processos específicos na produção dos denominados vitro-cerâmicos, nos quais, propositadamente, parte da estrutura vítrea se cristaliza, objetivando-se melhorar alguma propriedade, por exemplo, formar um vidro de grande resistência mecânica. Já nos esmaltes a presença de cristais é usual, seja nos esmaltes opacos, em que pequenos cristais se desenvolvem no resfriamento, seja em "esmaltes cristalinos", em que eles criam efeitos especiais no esmalte.

A adição de elevado teor de álcalis baixa também a resistência química do vidro, tornando-o mais solúvel em

água. Isso é a base da indústria de silicatos solúveis utilizados em adesivos, agentes de limpeza e alguns revestimentos de proteção.

A fim de evitar a cristalização e aumentar a resistência química à água, utilizam-se óxidos de íons de maior tamanho que o dos modificadores, como CaO, MgO e BaO, capazes de se inserir na estrutura reticular do vidro, estabilizando-a (Figura 7.4). Por esse motivo, são chamados "estabilizadores de rede". Alguns autores os classificam como "modificadores", já que atuam como verdadeiros modificadores de rede (Navarro, 1991).



Fonte: Baseada em Navarro, 1991.

FIGURA 7.4 Depolimerização e estabilização pela adição de cátions.

Alguns óxidos não formam a rede diretamente, mas podem entrar na estrutura do vidro, em uma pequena extensão no lugar do Si^{+4} ou de B^{+3} . Em poucos casos, eles formam uma rede própria com certos modificadores. Os mais comuns são: Al_2O_3 , PbO , ZnO , ZrO_2 e CdO , denominados "óxidos intermediários" (Norton, 1987). Assim, dependendo da quantidade utilizada e da composição do vidro, eles ora formam o retículo, ora o modificam, podendo diminuir a temperatura de trabalho e aumentar a estabilidade do vidro. Por esse motivo, podem ser também classificados como "estabilizantes" (Navarro, 1991).

As principais funções do óxido de alumínio em uma formulação são: melhorar (ajustar) a trabalhabilidade do vidro, aumentar a resistência química, baixar o coeficiente de dilatação e impedir a devitrificação. Ele é um formador de rede, assumindo uma coordenação tetraédrica. Como é trivalente, a coordenação diminui o número de oxigênios não ligados, formando novas "pontes", o que aumenta a coesão da estrutura. Em geral, a alumina aumenta a viscosidade do vidro em temperaturas elevadas. Desse modo, o vidro pode ser aquecido em maiores temperaturas sem deformar. O óxido de zinco aumenta a resistência química, formando tetraedros próprios associados com dois íons alcalinos, pois fortalece a ligação dos tetraedros de sílica (Rado, 1988). Além de aumentar a resistência química, o ZnO aumenta o índice de refração e a dureza, mas reduz o coeficiente de dilatação e a temperatura de fusão. Os teores de ZnO em vidros silicatos não podem ser muito elevados (< 5% em massa), pois pode ocorrer a formação de cristais de silicato de zinco (Setz, 2019).

O vidro mais importante comercialmente é o sodo-cálcico, cuja aplicação abrange a produção de garrafas, potes e frascos e a produção dos vidros planos empregados na indústria automobilística, construção civil e eletrodoméstica. As matérias-primas são selecionadas e preparadas numa proporção ideal para permitir um ótimo processamento e para que o produto final tenha as propriedades desejadas. A composição típica desse vidro é

apresentada na Tabela 7.1, na qual se observa a proporção entre formadores, modificadores e estabilizantes da estrutura. No caso de um vidro incolor, os óxidos corantes apresentados na tabela devem ser reduzidos ao mínimo.

TABELA 7.1 Tabela 7.1: Composição típica do vidro soda-cálcico.

Matéria-prima	Óxido	Função	Composição
Areia	SiO ₂	Formador	70%
Calcário	CaO	Estabilizante	10%
Dolomita	MgO	Estabilizante	2%
Feldspato	Al ₂ O ₃	Estabilizante	2%
Barrilha	Na ₂ O	Fundente	15%
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	Afinante	0,2%
Ferro, Cromo, Cobalto e Selênio		Corantes	0,2%

Fonte: Saint-Gobain, 2021.

O conhecimento da estrutura dos vidros promoveu o desenvolvimento de esmaltes de baixa temperatura de amolecimento, baseados em alguns princípios mostrados a seguir, de acordo com Kreidl e Weil (Norton, 1987).

- Introduzir B₂O₃ (B-O₃) em coordenação triangular, tomando o lugar dos tetraedros de SiO₂ (Si-O₄). Até 12% pode ser trocado;
- Aumentar a razão oxigênio/silício (total de moles de oxigênio e o total de moles de silício). Por exemplo: 2Na₂O.SiO₂ tem uma razão 4;
- Trocar o Si⁺⁴ por um formador de rede de maior tamanho ou de menor valência. Troca de Si⁺⁴ por Ti⁺⁴ ou por Al⁺³;
- Trocar um modificador de rede por outro de maior potencial ou por vários modificadores. Ex: Na⁺ por Li⁺;
- Trocar o O⁻² por íons monovalentes. Ex: SiO₂ por BeF₂.

Esses princípios supracitados devem ser ponderados com a diminuição da estabilidade química (e a resistência ao ataque químico) e com o aumento da expansão térmica, a qual normalmente ocorre na introdução de modificadores.

É importante ainda destacar que, contrariamente ao que ocorre com os óxidos puros e cristais, os vidros não têm uma temperatura de fusão definida, mas, sim, um intervalo de temperatura em que acontece a passagem sólido-líquido. Quanto mais amplo for esse intervalo, mais fácil será de trabalhar com o vidro. Isso permite também a utilização de uma ampla variedade de fritas, as quais são matérias-primas vitrificadas e utilizadas na composição de um esmalte.

7.2.2 Diferenciação entre esmalte e vidro e análise do composto esmalte + corpo

A Figura 7.5 tem o propósito de ressaltar a diferença entre as propriedades de vidros e esmaltes. É importante frisar que, embora o esmalte seja um vidro de silicato, pode apresentar cristais dispersos em sua estrutura, assumindo o aspecto de uma massa heterogênea, o que é muito importante na produção de esmaltes opacos e foscos. Além disso, na otimização de suas propriedades, deve ser considerada a influência do corpo.

	Propriedades	
	Químicas	Físicas
Vidros	Depende de suas próprias propriedades	Massa vítrea homogênea
Esmaltes	Depende também das propriedades do corpo	Massa vítrea heterogênea

FIGURA 7.5 Diferença conceitual entre propriedades químicas e físicas entre vidros e esmaltes.

Como dito, o vidro é um corpo único. O esmalte, por sua vez, depende das propriedades do "corpo + esmalte", ou seja, depende, principalmente, da ligação e compatibilidade do esmalte com o corpo cerâmico. Sinteticamente, pode-se dizer que:

VIDRO = MATERIAL HOMOGÊNEO
 ESMALTE + CORPO = MATERIAL COMPOSTO

A eficiência da ligação esmalte-corpo cerâmico é muito importante ao se projetar a composição de um esmalte. Ela é alcançada por meio do controle da dilatação térmica de ambas as partes. O equipamento para avaliar a expansão térmica é o dilatômetro, o qual registra a mudança de dimensão linear do corpo de prova durante o aquecimento e o resfriamento, gerando uma curva de expansão térmica em função da temperatura, como mostrado na Figura 7.6. A chamada "curva dilatométrica" apresenta informações valiosas sobre o comportamento térmico de um esmalte, como: o coeficiente de expansão térmica, a temperatura de transição vítrea, a temperatura de acoplamento e a temperatura de amolecimento.

A temperatura de transição vítrea encontra-se de 20 a 50°C abaixo da temperatura de amolecimento, sendo determinada pela união de duas linhas retas prolongadas nas duas seções lineares da curva de expansão térmica (Figura 7.6). Em regra, é representada como T_g (g: *glass*). Ela representa a temperatura em que o material passa de um comportamento frágil (rígido, somente deformação elástica) para o dúctil (deformação plástica). A temperatura de acoplamento fica entre as temperaturas de amolecimento e de transição vítrea, sendo, geralmente estimada como o ponto médio (Eppler, 2005). Acima da temperatura de amolecimento, o esmalte passa a se comportar como um líquido de alta viscosidade, apresentando fluxo viscoso. Desse modo, o esmalte pode penetrar na capilaridade da superfície do corpo e recobrir a peça, nivelando sua superfície.

O coeficiente de expansão térmica linear (α) é calculado na parte reta da curva (Figura 7.6), sendo comumente expresso pelo valor médio no intervalo de temperatura entre 150 e 350°C – Equação 7.1.

$$\alpha_{150-350^{\circ}\text{C}} = \frac{\Delta L}{L_i(\Delta T)} \quad (7.1)$$

Onde,

ΔL é a variação de comprimento (expansão linear);

L_i é o comprimento na menor temperatura (150°C);

ΔT o intervalo de temperatura considerado (350 - 150 = 200°C).

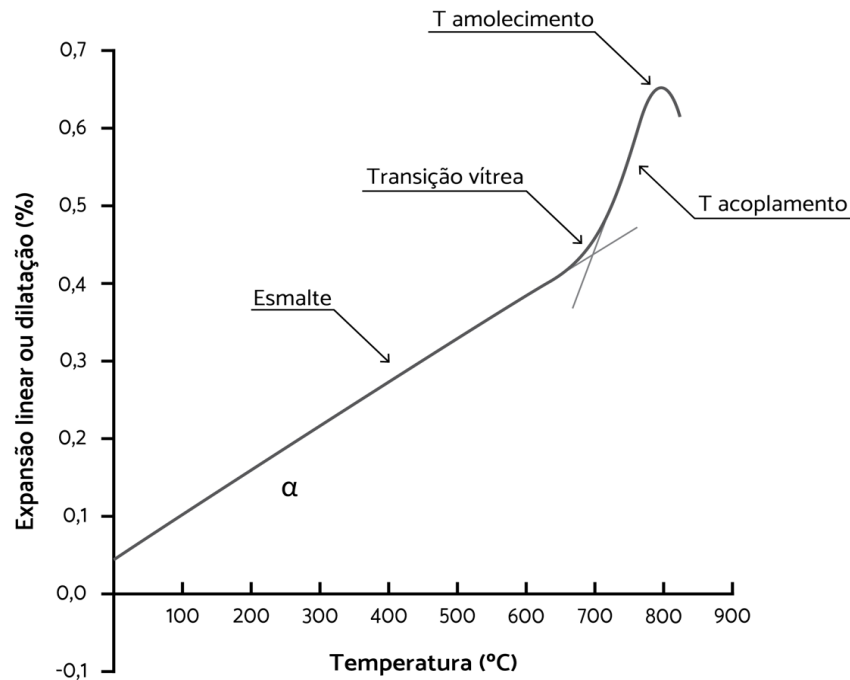


FIGURA 7.6 Curva de dilatação térmica em função da temperatura de queima do esmalte. Determinação das temperaturas de transição vítrea, de acoplamento e de amolecimento.

O intervalo de temperatura escolhido deve garantir que a amostra esteja seca, o forno (dilatômetro) termicamente estável e a amostra bem posicionada (particularmente importante no dilatômetro com sensor mecânico). Não há uma regra para a escolha do intervalo de cálculo desse coeficiente, mas via de regra a temperatura inferior deve ser acima de 25°C.

A sobreposição das curvas de expansão térmica do esmalte e do corpo, gerada após o ensaio no dilatômetro, de modo que ambas cruzem na temperatura de acoplamento, é realizada para determinar a diferença de contração/expansão desses materiais (Figura 7.7). A impressão em papel transparente facilita o procedimento quando se utiliza a mesma escala para ambas as curvas: ao coincidi-las na temperatura de acoplamento, a curva de esmalte se desloca na origem em igual valor à diferença de contração, na temperatura ambiente.

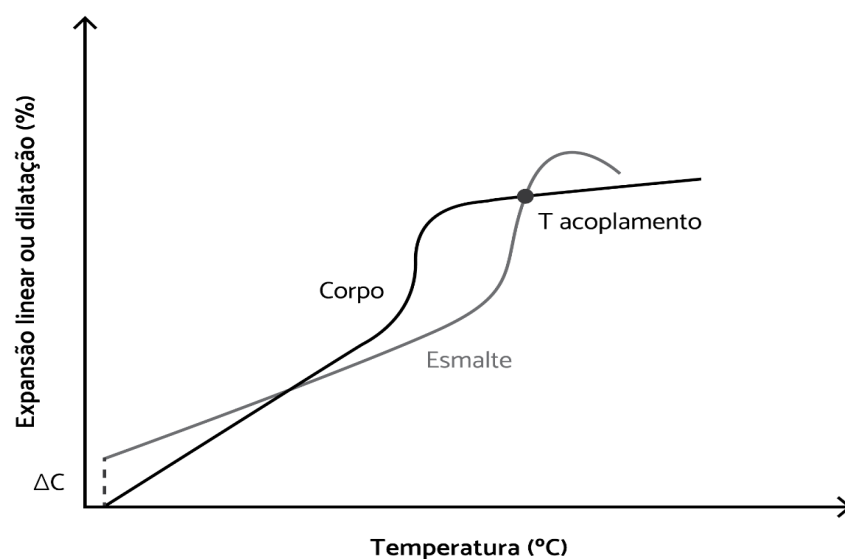


FIGURA 7.7 Curvas de expansão térmica reposicionada demonstrando o acoplamento corpo-esmalte. ΔC : Diferença de contração entre o corpo (maior coeficiente de expansão térmica) e o esmalte.

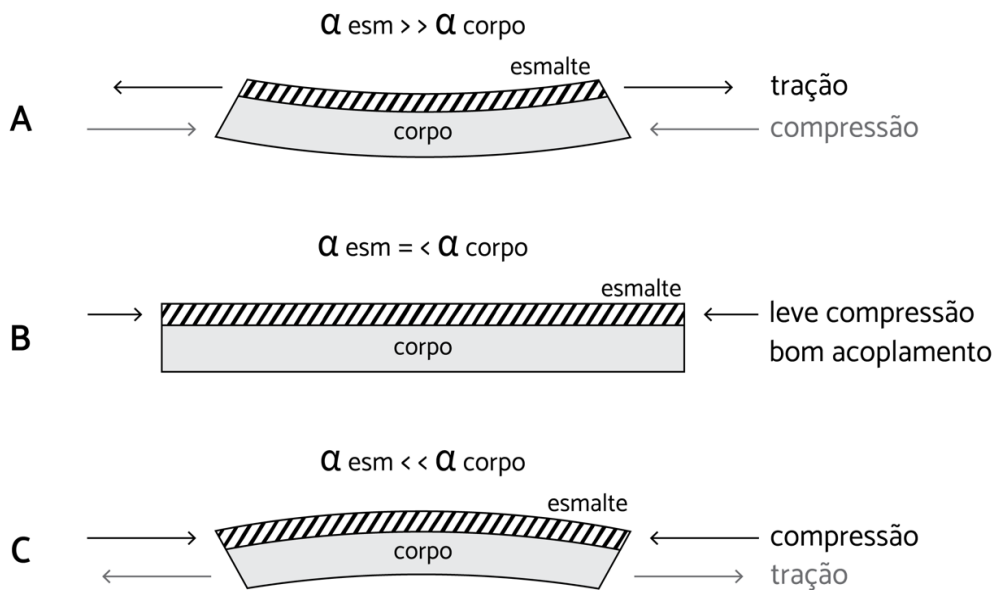


FIGURA 7.8 Relação entre o coeficiente de expansão térmica do corpo (α_{corpo}) e do esmalte (α_{esm}). (A) o esmalte tende a retrair mais que o corpo. (B) compatibilidade dilatométrica ideal entre corpo e esmalte: o corpo apresenta coeficiente de expansão térmica levemente superior ao esmalte. (C) o esmalte tende a retrair muito menos que o corpo.

Um dos mecanismos de fortalecimento dos vidros é a formação de uma tensão de compressão na superfície, obtida, por exemplo, na têmpera. Similarmente, consegue-se uma tensão compressiva no esmalte, projetando-se um coeficiente de expansão térmica do corpo cerâmico levemente superior ao do esmalte: a maior retração do corpo no resfriamento deixa o esmalte sobre moderada compressão (Figura 7.8B). Como a maioria dos materiais cerâmicos, os esmaltes são muito mais resistentes à compressão do que à tração. A expansão térmica de um material pode ser projetada, variando-se:

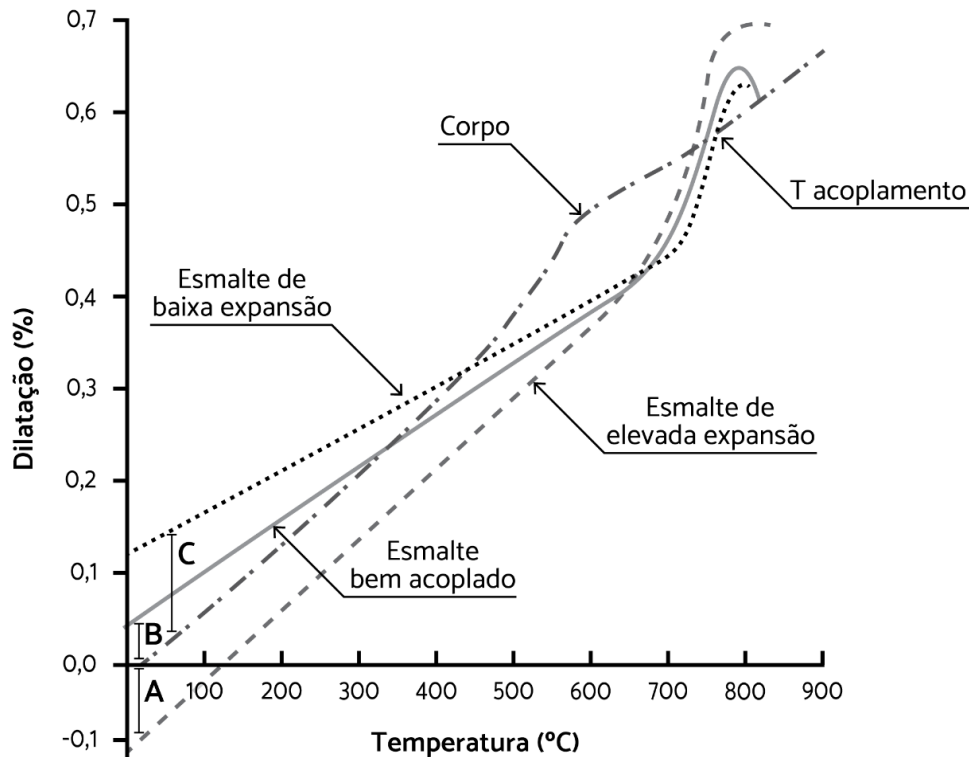
- A composição química. Ex.: álcalis e sílica;
- O tipo e a quantidade de minerais utilizados na composição do corpo e do esmalte. Ex.: porcentuais de quartzo;
- A granulometria dos materiais e a temperatura de queima.

A Figura 7.8B ilustra que, quando o coeficiente de expansão térmica do corpo é um pouco superior ao do esmalte, ele irá expandir mais durante o aquecimento e, igualmente, irá retrair mais no resfriamento até a temperatura ambiente. Desse modo, o corpo irá comprimir o esmalte (esse retrai menos que o corpo), já que o volume do corpo é muito maior que o do esmalte. Mas, em contrapartida, o esmalte "tenta" tracionar o corpo (como explicado pela Terceira Lei de Newton, também chamada de Ação e Reação). Quando a diferença entre os coeficientes de expansão térmica é pequena, resulta em um perfeito acoplamento entre as partes, deixando o esmalte com leve compressão e maior resistência mecânica.

Nos casos em que o coeficiente do esmalte for muito elevado, e superior ao do corpo (Figura 7.8A), será induzida a formação de rachaduras no esmalte (*crazing*), uma vez que esse é mais frágil sobre tração. Há casos em que essas trincas podem ser desejadas e, até mesmo, projetadas, obtendo-se o efeito *craquelé*, como em algumas cerâmicas decorativas. Em princípio, é fácil diminuir o coeficiente de expansão térmica do corpo, pois basta reduzir seu teor de quartzo.

Se o coeficiente de expansão térmica do esmalte for muito baixo, além de menor que o do corpo (Figura 7.8C), o esmalte não se fixa ao corpo, podendo ocorrer o desprendimento de uma parte do esmalte (defeito de *peeling*, *chattering* – ver Capítulo 9).

Ao analisar as curvas dilatométricas, observa-se que a diferença entre as duas curvas na temperatura ambiente pode ser adequada com perfeito ajuste do esmalte no corpo (Figura 7.8B e curva B na Figura 7.9): o esmalte retrai um pouco menos que o corpo, ficando sob leve compressão. Por outro lado, o esmalte pode apresentar coeficiente de expansão térmica elevado (Figura 7.9, curva A): o esmalte retrai muito mais que o corpo. Ainda, o esmalte pode apresentar coeficiente de expansão térmica muito baixo (Figura 7.9, curva C): o esmalte retrai menos que o corpo, ficando sob excessiva compressão. Esse tipo de esmalte, quando bem projetado, pode ser utilizado para louças refratárias, as quais são submetidas a variações intensas de temperatura (Eppler, 2005)



Fonte: Baseada em Eppler, 2005.

FIGURA 7.9 Curvas de expansão térmica reposicionadas demonstrando o acoplamento corpo-esmalte. A: curva simulando coeficiente de expansão térmica do esmalte superior ao do corpo. B: curva de expansão normal do esmalte, o qual fica sob leve compressão. C: curva simulando coeficiente de expansão térmica do esmalte muito menor que do corpo.

7.3 MATÉRIAS-PRIMAS

Os esmaltes cerâmicos são produzidos em várias composições, atendendo aos diversos padrões estéticos, aos parâmetros de processo e à otimização das propriedades técnicas. As especificações técnicas utilizadas na seleção das matérias-primas são ainda mais rígidas que às do corpo cerâmico. Os parâmetros controlados são:

- Composição química;
- Estabilidade dos compostos na queima;
- Distribuição de tamanho de partículas;
- Impurezas;
- Volatilidade;
- Energia de fusão;
- Custo.

Algumas características como higroscopia, solubilidade, toxidez e friabilidade (formação de poeira e aerossóis) requerem cuidados especiais no âmbito de trabalho. As matérias-primas passam por seleção e processamento rigorosos, devido a impurezas, como os óxidos de ferro e titânio, pois, caso contrário, perde-se o controle da cor.

7.3.1 Fritas

É comum o uso de fritas em esmaltes para o aporte de determinados óxidos e para facilitar a otimização da composição. As fritas são produzidas a partir da fusão das matérias-primas, como o quartzo, os feldspatos e os materiais de natureza química específica, como os carbonatos, os nitratos e os boratos, entre outros, formando uma massa vítrea em $\sim 1500^{\circ}\text{C}$. Ainda no estado fundido, durante a sua fabricação, essa massa é resfriada bruscamente em água, ou em rolos metálicos (refrigerados por água), formando pequenas partículas $< 5\text{ mm}$ com aspecto similar ao do vidro fragmentado, em consequência do intenso choque térmico gerado. A formação de um vidro de silicatos permite a utilização de matérias-primas que, de outra forma, seriam solúveis em água, como compostos de boro, e comporta, ainda, o uso de óxidos metálicos tóxicos, os quais seriam incompatíveis com o processo de preparação das barbotinas. Além disso, uma vez que os vidros têm um intervalo de temperatura em que acontece a passagem sólido-líquido, como dito no item 7.2.1, é relativamente fácil a introdução desses óxidos metálicos numa ampla faixa de temperatura.

As principais vantagens do uso de fritas são: redução da temperatura de queima do esmalte; maior intervalo de maturação, facilitando o acoplamento esmalte-corpo; e maior uniformidade da composição do esmalte. Todos esses fatores levam ao aumento do processo produtivo e à evolução da qualidade do produto. A principal desvantagem das fritas é seu custo em relação às matérias-primas naturais.

O uso de fritas facilita o ajuste da suspensão de aplicação do esmalte na peça, já que reduz o número de compostos necessários à composição desejada caso esses fossem introduzidos separadamente. As fritas são a base da maioria dos esmaltes, perfazendo de 60 a 90% da composição. Sua utilização permite que com poucas matérias-primas seja possível desenvolver uma ampla variedade de esmaltes.

Na produção de louças, em que se utiliza a queima do esmalte em baixa temperatura, é necessário, normalmente, o uso de fritas na composição do esmalte – os chamados “esmaltes fritados”. Já para maiores temperaturas de queima (acima de 1200°C), não são empregadas as fritas, somente a mistura tradicional de matérias-primas, como na preparação do corpo. Nesse último caso, utiliza-se a denominação “esmaltes crus”.

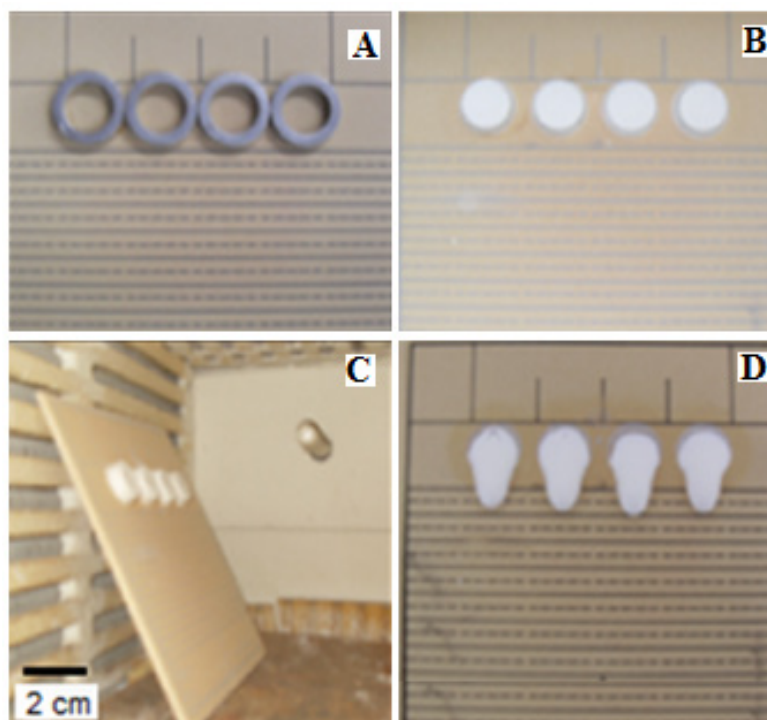


FIGURA 7.10 Foto ilustrativa do teste “botão de escorrimento”. a) Porta amostras. b) Amostras secas. c) Tratamento térmico. d) Resultado final.

As fritas podem ser caracterizadas por meio das análises tipicamente utilizadas para vidros, como a expansão térmica, a massa específica, o índice de refração, a dureza, o brilho, a tensão superficial, a viscosidade, etc. No entanto, são medidos principalmente os aspectos visuais (textura, brilho e transparência), a temperatura de amolecimento e o coeficiente de expansão térmica linear (análise dilatométrica) e a fusibilidade. Essa é conhecida por meio da medida da fluidez na queima, denominada, no jargão industrial, "botões de escorrimento" – esse teste é ilustrado na Figura 7.10.

A aprovação de uma frita vai depender das análises do esmalte formulado com essa frita, por exemplo, na formulação mostrada na Tabela 7.2. Desse modo, costuma-se aferir a textura, o brilho, a cobertura, o desenvolvimento da cor, a expansão térmica, entre outros. Como dito anteriormente, é fundamental a compatibilidade do esmalte com o corpo cerâmico, o que significa a correta expansão térmica, a qualidade da ligação entre as partes, a resistência mecânica do conjunto, etc.

TABELA 7.2 Formulação de esmalte fritado.

Matéria-prima	(%)
Frita	70,0
Alumina	10,0
Caulim	10,0
Calcita	5,0
Quartzo	5,0
Hexametáfosfato de sódio (HMF)	0,8
Carboximetil celulose (CMC)	0,2
Total	100,0

As principais matérias-primas minerais utilizadas junto com as fritas exercem funções bem específicas, necessárias para alcançar as propriedades almeçadas na formulação. De tal modo, tem-se (Mattes, 1990):

- Argilas e caulins: melhoram as condições suspensivas dos esmaltes, impedindo a sedimentação;
- Alumina (coríndon): aumentam a dureza e a resistência do esmalte queimado, além de conferir certo grau de opacidade;
- Quartzo: aumenta o teor de sílica da ligação vítrea, aumentando a viscosidade;
- Óxido de zinco: para a obtenção de superfícies mates;
- Dióxido de titânio, wollastonita e silicato de zircônio: empregados como opacificantes.

7.3.2 Matérias-primas para formulação de esmaltes e produção de fritas

As matérias-primas são escolhidas para introduzir os óxidos necessários a atender os critérios de uma formulação. Cada óxido desempenha determinada função na composição do esmalte. No entanto, muitos óxidos, como os óxidos alcalinos, são instáveis ao ar, conseqüentemente, é comum sua utilização na forma de carbonatos, nitratos, etc. Na formulação de um esmalte, a matéria-prima deve ser compatível com a preparação de uma suspensão aquosa, mas, como mencionado anteriormente, na formulação de uma frita, essa prerrogativa não é necessária.

As matérias-primas podem ser classificadas de acordo com o tipo de óxido que introduzem em uma formulação (Stefanov, 1985):

- Óxidos ácidos;
- Óxidos básicos;
- Óxidos anfóteros;
- Óxidos ácidos e básicos (aporte simultâneo).

Outros materiais desempenham a função de aditivos ou auxiliares:

- Opacificantes;
- Mateantes (fosco);
- Ligantes;
- Aditivos para ajuste reológico;
- Corantes e pigmentos.

As matérias-primas e os compostos químicos devem sempre ser acompanhados das fichas técnicas fornecidas pelos fabricantes. Especial cuidado deve-se ter com materiais tóxicos como o dissilicato de chumbo, o carbonato de bário e, possivelmente, o óxido de zinco (Eppler, 2005).

7.3.2.1 Matérias-primas para a introdução de óxidos ácidos

Sílica (SiO₂): os principais fornecedores desse composto são as areias silicosas (alto teor de quartzo) ou os feldspatos (~65% de SiO₂). A sílica é o principal composto dos esmaltes, formando a estrutura vítrea. Quanto maior for o teor de sílica, maior a temperatura de amolecimento e fusão, a viscosidade, a resistência química e a resistência mecânica.

Óxido de boro (B₂O₃): o bórax (Na₂B₂O₇·10H₂O) e o ácido bórico (H₃BO₃) são bastante utilizados, mas como são solúveis em água devem ser fritos antes do uso. Emprega-se o ácido bórico quando outros óxidos alcalinos não serão adicionados à fritada (Stefanov, 1985). Alternativamente, podem-se utilizar os minerais ulexita (NaCaB₅O₉·8H₂O) e colemanita (Ca₂B₆O₁₁·5H₂O), ou na forma calcinada, como o borato de cálcio. O óxido de boro é um formador de rede e abaixa a temperatura de fusão, formando compostos eutéticos com a sílica e outros óxidos alcalinos. Ele favorece o aumento da resistência mecânica e da resistência ao ataque químico, mas diminui a expansão térmica, aumentando a resistência ao choque térmico. Normalmente, aumenta a intensidade dos corantes, diminuindo o consumo dos mesmos, o que é favorável à redução de custos, visto que os corantes são os materiais de maior preço na formulação.

7.3.2.2 Matérias-primas para a introdução de óxidos básicos

Os óxidos alcalinos, conhecidos como modificadores de rede, são usados para redução da temperatura de maturação, mas seu uso é limitado pelo aumento excessivo da expansão térmica. Os alcalinos terrosos atuam como estabilizadores do vidro e ajudam a fundição acima de ~1100°C.

Óxido de sódio (Na₂O): a soda barrilha (Na₂CO₃) é muito utilizada na produção dos vidros comerciais, porém, por ser solúvel em água, não pode ser usada na formulação dos esmaltes, sendo usada somente para a composição das fritas. O nitrato (NaNO₃) é usado como oxidador (aumenta a pressão parcial de oxigênio, promovendo a estabilidade do composto de maior estado de oxidação). O Na₂O além de reduzir a temperatura de fusão e aumentar a expansão térmica, aumenta o brilho.

Óxido de potássio (K₂O): tem efeito similar ao óxido de sódio, mas atua com menor intensidade, de modo que seu uso é, por vezes, preferível, já que propicia um melhor controle de determinadas propriedades, como a viscosidade do material fundido. O carbonato e o nitrato são solúveis, sendo assim, usados somente na formação das fritas. A mica muscovita introduz cerca de 5% de óxido de potássio e tem uma forte ação fundente. Contudo, é utilizada somente quando apresenta baixo teor de ferro.

Óxido de lítio (Li₂O): é introduzido na forma química como carbonato ou como os minerais espodumênio

($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) e petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). A ambligonita ($(\text{Li,Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{F,OH})$) deve ser evitada devido à volatilidade do flúor e consequente poluição do ar. O óxido de lítio diminui a viscosidade e a temperatura de fusão. Quando substitui outros óxidos alcalinos, diminui a expansão térmica, melhora o brilho e aumenta a resistência térmica, a resistência à abrasão e a resistência ao ataque ácido. Em alguns casos, o óxido de lítio pode favorecer a economia de corantes (Coelho, 2016).

Óxido de cálcio (CaO): a fonte mais comum desse importante composto é o carbonato presente em calcários e mármore, podendo ainda ser introduzido como wollastonita (CaSiO_3). Essa, embora de maior preço, não gera gases na queima, como os carbonatos, reduzindo possíveis defeitos de formação de bolhas e furo no esmalte. O óxido de cálcio é praticamente indispensável em uma formulação, pois aumenta a estabilidade química do esmalte, aumenta a dureza e diminui o coeficiente de expansão térmica.

Óxido de magnésio (MgO): seu efeito é similar ao do óxido de cálcio. Forma eutéticos de baixa temperatura de fusão. Está presente em minerais naturais como o periclásio (MgO) e a magnesita (MgCO_3). Alternativamente, pode ser adicionado juntamente com o cálcio na dolomita ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$) ou com a sílica no talco ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). No entanto, é difícil encontrar talcos naturalmente puros, pois é comum a presença do óxido de ferro. O uso de talco requer certo cuidado na queima, pois a completa desidroxilação pode ocorrer somente acima de 1000°C , quase na temperatura de maturação de muitos esmaltes.

Óxido de bário (BaO): atua como um fundente forte e aumenta o brilho e a resistência mecânica, mas diminui o coeficiente de expansão térmica. É introduzido como carbonato ou sulfato. Sua ação é mais refratária que o CaO e outros alcalinos. Apresenta problemas de toxidez, que podem ser associados aos mesmos problemas de metais pesados, assim, seu uso não é recomendado (Eppler, 2005).

Óxido de chumbo (PbO e Pb_3O_4): são poderosos fundentes e causam leve aumento da expansão térmica dos esmaltes, por esse motivo, sua utilização foi predominante por décadas. São voláteis a altas temperaturas. Como são tóxicos, devem ser fritados, convertendo-os em silicatos de chumbo, porém, nesse caso, transfere-se seu uso e manuseio problemáticos para a indústria de fritas. De tal modo, preferencialmente, utiliza-se, em esmaltes, o carbonato ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) – conhecido como chumbo branco (Stefanov, 1985) – ou o bissilicato de chumbo (PbSi_2O_5 ou $\text{PbO} \cdot 0,03\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,95\text{SiO}_2$ sintetizado pela fusão dos compostos com 1% de alumina) (Eppler, 2005). O óxido de chumbo deixou de ser utilizado há tempo na cerâmica de mesa e a tendência é seu uso ser cada mais restrito e, até mesmo, banido em outras cerâmicas.

Óxido de estrôncio (SrO): é o principal composto de esmaltes de baixa temperatura de fusão, sendo um fundente mais efetivo que o óxido de cálcio. Melhora várias propriedades dos esmaltes, como o brilho, a resistência aos ácidos e a dureza. É uma boa opção para a substituição do óxido de chumbo. É introduzido na forma de carbonato.

Óxido de zinco (ZnO): Em pequena quantidade propicia um melhor brilho e uma maior resistência química. É um forte fundente, usado em companhia de outros óxidos fundentes (para esmalte de média e alta temperatura), e diminui a expansão térmica. Em maior percentual, pode tornar o esmalte opaco e mate. É introduzido como óxido de zinco, e a sua principal fonte é a esfarelita (ZnS). Em alguns casos, pode-se utilizar alguns compostos de zinco como boratos e carbonatos.

7.3.2.3 Matérias-primas para a introdução de óxidos ácidos e básicos

Alguns minerais são utilizados como fornecedores de diversos óxidos. Uma matéria-prima bastante conhecida utilizada para esse fim é o feldspato. Esse aluminossilicato ligado a diferentes óxidos alcalinos e alcalinos terrosos propicia a entrada de formadores (SiO_2), de modificadores (Na_2O e K_2O) e de estabilizantes (Al_2O_3 , CaO) em uma formulação. Os principais feldspatos são o ortoclásio ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), a albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) e a anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Comercialmente, os feldspatos ou rochas feldspáticas podem apresentar misturas desses minerais ou soluções sólidas. O uso do feldspato potássico produz um esmalte de maior durabilidade e dureza, com um intervalo de maturação mais amplo. Com o feldspato sódico, obtém-se maior redução de temperatura, mas com menor intervalo de queima, menor dureza e opacidade levemente maior.

As rochas ígneas apresentam diferentes razões álcali-sílica, como o sienito nefelínico ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$), o qual aporta uma quantidade de alcalinos superior à dos feldspatos. Rochas vulcânicas como perlita, riolita, andesita, obsidiana, etc., tem estrutura vítrea e contém SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O e K_2O . No entanto, por terem o óxido férrico em sua composição, são usadas como fundentes somente em esmaltes escuros e coloridos. A Tabela 7.3 apresenta a composição química de alguns materiais.

TABELA 7.3 Composição química de minerais, rochas, feldspatos beneficiados e resíduos.

(%)	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Voláteis
Perlita	71,54	12,26	0,66	2,39	0,51	5,90	2,96	4,28
Riolita	86,10	7,19	0,09	0,10	0,11	5,63	0,48	0,27
Andesita	64,91	15,20	7,80	5,12	2,73	1,80	2,10	0,30
Sienito nefelínico	59,50	21,70	0,40	2,7	0,65	5,56	8,25	1,10
Wolastonita	52,59	0,31	0,09	45,70	1,06	0,00	0,00	0,09
Feldspato potássico	67,1	17,1	0,03	0,03	0,01	14,1	0,73	0,40
Feldspato sódico	68,4	19,00	0,1	1,85	0,00	2,75	7,60	0,2
Feldspato cálcico	67,42	18,64	0,07	11,22	0,16	0,57	1,39	0,53
Anortita	43,2	36,6	-	20,2	-	-	-	-
Albita	68,7	19,4	-	-	-	-	11,8	-
Microclínio	64,8	18,3	-	-	-	16,9	-	-
Vidro sodo-cálcico	74,0	1,0	-	5,0	4,0	0,8	14,2	-
Cinzas vegetais	20-60	5-30	4-10	2-20	1-5	0-4	0-2	Variável
Escória metalúrgica	17-24	12-20	0,2-0,8	35-45	15-25	0,01-0,06	0,01-0,1	Outros (S, Mn, etc.)
Escória alto forno	35-40	7-14	0,2-0,23	37-39	8-13	0,5	0,2	Outros (S, Mn, etc.)

Resíduos de vidros, como cacos provenientes de embalagens, desde que devidamente limpos, podem ser utilizados em fritas. O mesmo se aplica à utilização de escórias e cinzas. Essas, normalmente, são utilizadas para efeitos especiais em artigos artesanais.

7.3.2.4 Matérias-primas para a introdução de óxidos anfóteros

Alumina (Al_2O_3): é utilizada por sua propriedade de estabilizador da estrutura vítrea, aumentando a resistência química, a resistência mecânica e a dureza. Influencia diversas propriedades: aumenta a viscosidade, a refratariedade e a opacidade; mas, diminui o coeficiente de expansão térmica, afetando também o brilho do esmalte. É incorporada com argilas, caulins e feldspatos, ou diretamente como alumina calcinada. O uso de bauxita é restrito, devido à presença de Fe_2O_3 e TiO_2 .

Caulins e argilas: O caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) introduz a sílica e a alumina. Juntamente com as argilas, tem importante influência sobre as propriedades reológicas, ajudando a evitar a sedimentação dos outros ingredientes. Em geral, melhoram as características suspensivas das barbotinas, ajustando-as às exigências da aplicação, mas devem ser livres de contaminantes corantes. Diferentes argilominerais vão apresentar diferentes efeitos: podem contribuir para a fundência, como os minerais illíticos; atuar como ligante, como a bentonita; e aumentar a retenção de água, como as micas e as montmorilonitas.

7.3.3 Aditivos e auxiliares

Opacificantes:

- Óxido de estanho (SnO_2): bastante efetivo devido a sua baixa solubilidade no silicato fundido e elevado índice de refração;
- Óxido de zircônio (ZrO_2): tem bom poder opacificante, mas aumenta a viscosidade do esmalte. Atua como estabilizador/modificador da estrutura vítrea, tornando-a mais resistente à gretagem, pois diminui o módulo de elasticidade;
- Silicato de zircônio (ZrSiO_4): existe naturalmente, sendo o opacificante de menor custo no mercado. Silicatos de zircônio e sódio ou cálcio (ou zinco ou bário) são usados com frequência;
- Óxido de titânio (TiO_2): tem elevado índice de refração, mas se dissolve no vidro fundido, sendo um bom opacificante somente em esmaltes especiais. Pode ser também utilizado como estabilizador da estrutura vítrea, melhorando a resistência química e mecânica.

Mateantes: normalmente a alumina diminui o brilho, deixando o esmalte mais fosco. Outros materiais de fusão incompleta ou que causem alguma devitrificação podem ser utilizados. Dentre esses, têm-se algumas fases com cálcio, como a wollastonita (CaSiO_3) e a anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), e outras com zinco, como a willemita ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$). O óxido de bário, por meio da celsiana ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), também é utilizado para esmaltes mates.

Defloculantes: são igualmente denominados de "fluidificantes" por baixarem a viscosidade, permitindo o uso de uma suspensão com maior densidade, ou seja, menor teor de água. Isso facilita a aplicação, pois quanto maior a densidade, menor será a retração do esmalte. Utilizam-se pequenas adições desses aditivos para promover a estabilização do esmalte e impedir a decantação das partículas. Exemplos: silicato de sódio, hexametáfosfato de sódio (HMS), tripolifosfato de sódio (TPS), hidróxido de sódio, ácido acético, etc. O silicato de sódio frequentemente é empregado junto com carbonato de sódio e tem propriedades de ligante. O carbonato de sódio e o carbonato de potássio não são utilizados como únicos defloculantes (Eppler, 2005). O HMS é bastante utilizado na indústria. Além da correta dosagem de defloculantes, as propriedades suspensivas são melhoradas pela ação de estabilizantes, como os caulins e as argilas, citados anteriormente.

Floculantes: embora sejam pouco utilizados, são empregados principalmente para aumentar a estabilidade em estoque prolongado. Agem contrabalançando o efeito de íons defloculantes que são solubilizados ou lixiviados das matérias-primas. Mais raramente, são adicionados para diminuir a densidade da cobertura (Eppler, 2005). Exemplos: cloreto de cálcio, sulfato de cálcio magnésio, sulfato de cálcio, etc.

Ligantes: os ligantes adicionados aos esmaltes aumentam a aderência no corpo, sendo muito importantes em peças altas como sopeiras e bules de chá. Sua ação se dá na secagem, com a retração e a aproximação das partículas. O mais utilizado na indústria é o carboximetilcelulose (CMC). A goma arábica, o amido e a dextrina são utilizados em pequenas quantidades. Os poliacrílicos, a celulose sintética, como emulsões de polietileno e álcool polivinílico (PVA), são usados para endurecer o esmalte (Stefanov, 1985).

Outros aditivos químicos:

- Fixadores: são necessários para aumentar a resistência de adesão do esmalte no corpo, evitando sua remoção durante a aplicação serigráfica;
- Tensoativos: modificam a tensão superficial impedindo a formação de espumas na suspensão e, conseqüentemente, de defeitos de bolhas no esmalte. Além disso, eles permitem a compatibilidade de determinadas substâncias orgânicas com a água, como na impressão sob o esmalte (*underglaze printing*) (Eppler, 2005);
- Bactericidas/fungicidas: são importantes para evitar a degradação no estoque;
- Tinturas orgânicas: são utilizadas para diferenciação dos esmaltes e das peças esmaltadas na fábrica, pois, mesmo esmaltes que queimam coloridos, aparecem brancos antes da queima.

7.4 RELAÇÃO DA FÓRMULA DA ADITIVIDADE COM AS PROPRIEDADES TÉCNICAS

As propriedades dos vidros e esmaltes dependem das suas características estruturais, as quais dependem da composição química da formulação e do ciclo térmico escolhido no processo. Desse modo, define-se a natureza química e a proporção de cada constituinte, assim como o tipo e a intensidade da ligação química.

Em princípio, pode-se utilizar a composição química dos esmaltes para estimar as propriedades dos mesmos, considerando-se que cada parâmetro é uma função aditiva que está relacionada à fração molar e à atividade física, conforme a equação 7.2:

$$P = A_1 \cdot X_1 + A_2 \cdot X_2 + \dots + A_n \cdot X_n \quad (7.2)$$

Onde,

P: propriedade física (como dilatação térmica, tensão superficial, temperatura de queima, etc.);

A: valor numérico que corresponde à atividade física de cada óxido; e

X: fração molar do óxido.

Portanto, a variação das propriedades com a composição pode ser avaliada, com certa aproximação, em função da concentração molar dos componentes, utilizando-se expressões lineares com fatores de proporcionalidade experimentais. Por exemplo, Dietzel (citado por Stefanov, 1985) atribui na estimativa da tensão superficial (em mN/m a 900°C por 1% do respectivo óxido) os seguintes valores: Li₂O (4,6); Na₂O (1,5); K₂O (0,1); MgO (6,6); CaO (4,8); ZnO (4,7); SiO₂ (3,4); etc.

O uso dessas expressões é limitado, pois diferentes tipos de modificadores são utilizados e devido às intera-

ções dos componentes. Como exemplo, tem-se a "anomalia bórica" e um efeito similar, causado pela mistura dos óxidos alcalinos, denominado "efeito do álcali misto".

Em ausência de óxidos modificadores de rede ou em baixa concentração desses, os íons de boro adotam a coordenação triangular, a qual passa para tetraédrica quando uma determinada relação molar é alcançada. A mudança de coordenação significa uma variação entre mínimo e máximo de algumas propriedades do vidro em função de sua composição química. A aparição desses pontos singulares pode resultar num fortalecimento do vidro, num aumento no módulo de elasticidade ou numa diminuição no coeficiente de expansão térmica (Navarro, 1991). De modo similar à anomalia bórica, dá-se o efeito do álcali misto. Quando se substitui progressivamente um óxido alcalino por outro, nota-se que algumas propriedades apresentam variações anômalas com a aparição de máximos e mínimos, sendo o efeito intensificado quanto maior for a diferença de tamanho dos íons alcalinos que intervêm no processo. As propriedades mais afetadas são aquelas em que ocorrem fenômenos de transporte, ou seja, que dependem da mobilidade dos íons modificadores: fluência viscosa, condutividade elétrica, perdas dielétricas, ataque químico, relaxação mecânica e térmica. Em menor proporção, são afetadas a densidade e a dilatação térmica.

Considerando-se esse comportamento aperiódico na otimização dos vidros técnicos (e esmaltes), pode-se evitar o uso de mais de um álcali, ou, ao contrário, busca-se deliberadamente um ponto de máximo ou de mínimo em uma determinada propriedade (Navarro, 1991).

Face a explanação anterior, é possível, com certo cuidado, tentar estimar a maioria das propriedades do esmalte fundido ou consolidado pelo método da aditividade. No entanto, ressalva se faz às propriedades termomecânicas, como a resistência mecânica, a resistência ao choque térmico, entre outras, as quais não obedecem à lei da aditividade. Na literatura especializada sobre vidros e esmaltes, são encontradas diversas propostas para relacionar a composição química com fatores numéricos, de acordo com a equação 7.2. Entretanto, apesar disso, a otimização das propriedades de um esmalte é, em geral, realizada por aproximação empírica. Existe uma grande variedade de tipos de esmaltes e, embora existam algumas receitas clássicas, cada indústria tende a usar sua própria formulação, seja ela desenvolvida na empresa, seja por terceiros.

A fórmula molecular e a fórmula de Seger (originalmente desenvolvida para esmaltes) ajudam a apreciar melhor uma formulação de esmalte e sua relação com as diversas propriedades. Os detalhes desse modo de se expressar uma batelada, e os respectivos procedimentos para conversão em proporção das matérias-primas, foram mostrados no Capítulo 3. Ainda que seja importante conhecer esses métodos, atualmente, a maior parte do trabalho de formulação é realizada por meio de programas computacionais, existindo diversos softwares comerciais para a formulação de esmaltes (Eppler, 2005).

7.5 CLASSIFICAÇÃO E COMPOSIÇÕES DE ESMALTES

De um modo geral, não há consenso na forma de classificação de esmaltes, podendo-se encontrar diferentes maneiras de classificá-los. Stefanov (1985) apresenta algumas propostas, baseadas em diferentes critérios:

- Produto a ser esmaltado: porcelana, louça vítrea, grês, faiança, entre outras;
- Principal tipo de matéria-prima ou fundente principal: bórico, feldspático, dolomítico, de óxido de chumbo, de estrôncio, de zircônio, de estanho;
- Tipo de preparação: matérias-primas naturais (esmaltes crus), esmaltes fritados, parcialmente fritados, etc.;
- Temperatura máxima de queima: baixa, alta, ou indicando determinado intervalo de maturação;
- Microestrutura e propriedades ópticas: transparente, opaco, cristalino, mate, brilhante;
- Textura: ásperos, rugosos, *craquelé*.

TABELA 7.4 Percentual em peso de esmaltes comerciais.

Peso (%)	Louça vítrea	Louça semi-vítrea	Porcelana dura	Porcelana macia	Opaco	Baixa expansão
Li ₂ O	-	0,51	-	-	-	9,08
Na ₂ O	1,81	1,81	-	2,24	2,50	-
K ₂ O	2,71	3,92	3,67	3,24	2,84	5,05
MgO	0,62	0,96	-	0,44	-	-
CaO	9,16	11,76	5,10	9,71	8,29	-
ZnO	10,94	-	-	-	10,97	-
SrO	3,07	4,12	-	-	-	-
BaO	2,5	-	-	-	1,56	-
Al ₂ O ₃	7,37	13,53	13,24	14,44	15,04	26,98
B ₂ O ₃	5,47	4,30	-	-	3,62	4,98
SiO ₂	55,79	59,09	78,00	69,90	44,07	53,91
ZrO ₂	0,57	-	-	-	11,00	-

Fonte: Eppler, 1991.

A Tabela 7.4 apresenta a composição de alguns esmaltes comerciais. Nesses, a fundência é fornecida pelos óxidos alcalinos e alcalinos terrosos juntamente com ZnO e B₂O₃.

7.6 PROPRIEDADES DOS ESMALTES

A otimização da composição de um esmalte é uma tarefa complexa e envolve o domínio dos parâmetros tecnológicos em três etapas distintas. Na primeira etapa, o esmalte é formulado no estado de suspensão e tem suas propriedades ajustadas dependendo do sistema de aplicação. Em geral, os seus parâmetros de controle são como os de uma barbotina de colagem. Em uma segunda etapa, as características do esmalte no estado "de vidro" em fusão devem ser bem planejadas, otimizando-se o controle da viscosidade e da tensão superficial. Na última etapa, têm-se as propriedades do esmalte sólido como um vidro, sendo importantes seus atributos ópticos, mecânicos e químicos.

A escolha da composição química almeja as melhores propriedades finais, mas deve-se considerar o "caminho" até chegar lá. Inicialmente, trabalha-se com as matérias-primas ajustando-se as propriedades reológicas. Esse acerto deve garantir também a adesão na superfície do corpo cerâmico, e a sua fluidez deve permitir uma perfeita cobertura, mantendo-se durante a secagem e a queima: não pode escorrer, deixar espaços vazios ou criar bolhas. Durante a fusão, o esmalte deve fundir de modo homogêneo, formando uma estrutura coesa de acordo com a temperatura de maturação.

As propriedades do esmalte a verde (antes da queima) dependem da composição mineralógica das matérias-primas, da moagem (distribuição de tamanho de partícula) e das propriedades típicas da suspensão ou barbotina, tais como o percentual de sólidos totais e os teores de argilas, de água e de defloculantes. Essas características vão determinar:

- As propriedades reológicas;
- O tempo e retração de secagem;
- A aderência no suporte (% de aditivos orgânicos);
- A espessura do esmalte.

As propriedades do esmalte durante a queima vão depender da correta execução da etapa de esmaltação. Além da composição química (e tamanho de partículas, etc.), as propriedades são determinadas pelo ciclo de

queima e pela atmosfera do forno (oxidante, neutra ou redutora). Os parâmetros de controle determinam uma cobertura homogênea, uma boa aderência e a eliminação de bolhas. A qualidade do esmalte líquido (em fusão) é relacionada com:

- O intervalo de fusão;
- A viscosidade e a tensão superficial;
- A saída de gases e vapores, garantindo a eliminação de bolhas;
- A solubilidade (do esmalte fundido) e as interfaces e interações químicas com o substrato;
- As reações químicas, a dissolução total ou parcial das matérias-primas, a separação de fases, a devitificação e o crescimento de cristais (dependendo do tipo de esmalte).

As propriedades do esmalte no estado sólido vão depender da correta execução das etapas anteriores, as quais determinam as características finais do produto. Pode-se destacar a(s):

- Dilatação térmica;
- Resistência química (aos ácidos, às bases, à água);
- Resistência mecânica (ao impacto, ao risco, à abrasão);
- Tensões geradas (compressão, tração);
- Propriedades da superfície (rugosidade, efeitos decorativos, ausência de manchas e imperfeições, etc.);
- Propriedades óticas (cor, transparência, opacidade, etc.).

Dentre essas características, serão abordadas as propriedades reológicas no Capítulo 10 devido à complexidade e extensão do tema. Dissertaremos aqui sobre as principais propriedades do esmalte no estado sólido e em fusão.

7.6.1 Propriedades do esmalte no estado líquido (em fusão)

7.6.1.1 Habilidade de cristalização

A capacidade de propiciar certo grau de cristalização é uma propriedade importante no ajuste da composição do esmalte. A presença de cristais determina se o esmalte será fosco, bem como seu grau de opacidade, ou seja, sua capacidade de esconder as imperfeições da superfície do corpo. A cristalização consiste na formação de uma estrutura atômica ordenada em meio à estrutura vítrea (amorfa), aumentando fortemente a dispersão da luz. Por outro lado, em um esmalte transparente e brilhoso deve-se evitar a formação de cristais. Do ponto de vista termodinâmico, os esmaltes e os vidros são metaestáveis. Nesses sistemas, em que não há equilíbrio, pode ocorrer a cristalização em uma determinada temperatura, de acordo com a mobilidade iônica, que depende da viscosidade, da composição local, entre outras propriedades. Na presença ou na formação de um núcleo, o cristal tende a crescer quando o sistema é mantido por tempo suficiente na chamada "temperatura de crescimento do grão cristalino". O controle da velocidade de resfriamento, utilizando-se baixas taxas e patamares de queima, favorece o desenvolvimento de cristais no esmalte.

7.6.1.2 Viscosidade

Simplificadamente, a viscosidade de um líquido é a resistência ao fluxo (ou ao deslizamento) que existe entre suas moléculas. Os vidros líquidos respondem a uma tensão de cisalhamento constante (τ , em Pa), deformando com uma taxa de deformação constante ($\dot{\gamma}$, em s^{-1}), para uma viscosidade (η , em Pa.s), de acordo com a equação de Newton (equação 7.3):

$$r = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (7.3)$$

Para pequenas taxas de deformação, a viscosidade é newtoniana (independe da taxa de deformação). Para altas taxas, a viscosidade deixa de ser newtoniana e depende da composição e da microestrutura do vidro líquido, incluindo, assim, a possibilidade de separação de fases.

Na etapa de projeto da formulação do esmalte, deve ser considerado que a viscosidade depende da temperatura, além da composição química. Em geral, a viscosidade diminui de modo gradual com o aumento da temperatura, o que facilita a escolha de um intervalo de temperatura relativamente amplo para a otimização dessa propriedade. O valor escolhido de viscosidade deve ser tal que o esmalte possa fluir sobre a peça, formando uma camada uniforme, mas sem escorrer para fora do corpo, até mesmo em superfícies verticais. Além disso, a viscosidade (e a tensão superficial) durante o aquecimento, e no patamar de queima selecionado, deve ser baixa o suficiente para permitir a saída dos gases gerados provenientes da peça ou do próprio esmalte. Um tipo de defeito comum em esmaltes é a presença de bolhas, a qual pode ser associada a uma viscosidade inadequada. No entanto, se a viscosidade for muito baixa, sua penetração na capilaridade e sua interação com o corpo pode ser excessiva.

O aumento da viscosidade de esmaltes muito fluidos pode ser obtido pela introdução de uma ou mais das seguintes matérias-primas: quartzo, feldspato, caulim ou argila. As partículas insolúveis ou sólidas, no esmalte, aumentam consideravelmente a viscosidade, sendo esse efeito maior à medida que aumenta a proporção de partículas (Mattes, 1990).

Os óxidos alcalinos reduzem a viscosidade, nas mesmas condições experimentais, nessa ordem: $K_2O > Na_2O > Li_2O$. Já os alcalinos terrosos diminuem a viscosidade em menor grau ($BaO > SrO > CaO > MgO$). Por outro lado, SiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 e ZrO_2 aumentam a viscosidade (Stefanov, 1985, Navarro, 1991).

Expressões para se prever a viscosidade em relação à temperatura de queima são complexas. De modo mais simples, e experimentalmente, pode-se estimar a viscosidade por botão de escorrimento, pelos os cones de fusão e no microscópio de calefação. Métodos mais precisos envolvem a utilização de equipamentos mais sofisticados, como os viscosímetros de torção, de tração, de penetração, de flexão, etc.

7.6.1.3 Tensão superficial

As moléculas de um líquido situadas na superfície possuem propriedades diferentes das moléculas no seu interior, já que estão submetidas às forças de coesão de um menor número de moléculas que as rodeiam. Elas ficam submetidas a forças de coesão, cuja resultante é dirigida ao interior do líquido e perpendicular à superfície. Essa distribuição dinâmica nos líquidos determina que a superfície se comporte como uma membrana tensionada.

O escoamento do esmalte durante a queima é influenciado pela tensão superficial e o ângulo de contato entre o esmalte e o corpo. Uma menor tensão superficial favorece à homogeneização e à eliminação das bolhas de gás durante a queima, deixando a superfície mais lisa e brilhosa (Mattes, 1990). Altas tensões superficiais favorecerem a reabsorção de bolhas durante o resfriamento e podem causar o defeito de "não cobrir toda a superfície aplicada" (*crawling*), ou, até mesmo, desprender parte da camada de esmalte do corpo, visto que a força de coesão tende a formar uma gota (Norton, 1987). A formação de inclusões vítreas, como pequenos nódulos, também é regida pela diferença de tensão superficial no material líquido, em razão às heterogeneidades da massa, causadas pela falta de uniformidade na etapa de mistura.

A molhagem do esmalte no corpo depende da tensão superficial e vai influenciar a aplicação e a aderência do recobrimento vítreo sobre o corpo (Norton, 1987). Pode-se ter uma ideia desse comportamento, medindo-se o ângulo de contato (α): quanto menor o ângulo, maior será a aderência ou molhagem na superfície (Figura 7.11).

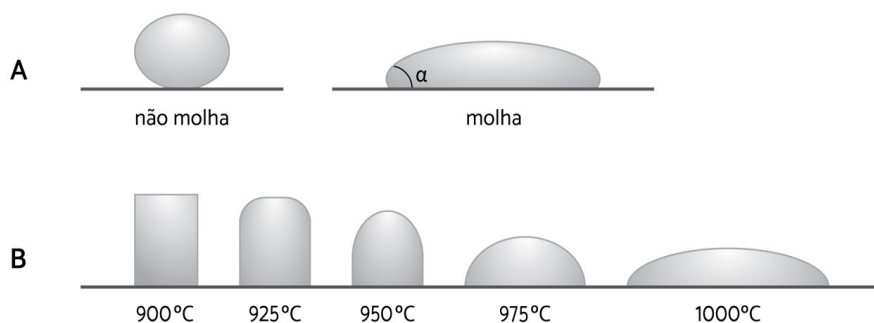


FIGURA 7.11 A) Ângulo de contato entre vidro fundido e uma superfície sólida, mostrando baixa molhagem e espalhamento do líquido (molha). B) Ação da temperatura sobre corpo de prova até a molhagem (esse comportamento pode ser observado no microscópio de calefação).

A tensão superficial e a viscosidade são avaliadas em função da temperatura de queima e da atmosfera do forno. São propriedades bastante complexas, tanto em seu ajuste quanto na eliminação de defeitos. Ambas dependem da relação entre as quantidades de formadores e modificadores de rede. A tensão superficial, normalmente, aumenta com o incremento de SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 e ZrO_2 .

7.6.2 Propriedades do esmalte no estado sólido (após fusão e resfriamento)

7.6.2.1 Resistência mecânica

A importância da resistência mecânica do esmalte está em resistir às tensões entre corpo e esmalte durante a produção e às solicitações mecânicas que o produto pode enfrentar. Como apresentado no Item 7.2.2, o coeficiente de expansão térmica do esmalte é ajustado para que fique sob leve compressão, em resposta à maior expansão do corpo, o que aumenta consideravelmente a resistência mecânica, já que a compressão tende a "fechar" as trincas e esse é o fator mais importante para o fortalecimento do esmalte. Em face disso, arbitra-se a composição química e a proporção das fases no corpo e no esmalte.

Os principais esforços ou tensões que as louças devem resistir são os provenientes de impactos, que podem originar fissuras e lascas na peça esmaltada. Outros defeitos vêm da ação de abrasão (atrito), podendo formar riscos na superfície, geralmente relacionados com a perda de brilho e cor. Normalmente, o empilhamento de louças, por exemplo, gera uma carga muito inferior ao teste de resistência desses produtos.

O esmalte contribui para o aumento da resistência mecânica do corpo, mesmo sendo uma camada muito fina. O esmalte em fusão preenche os defeitos e os poros superficiais, reduzindo o número e o tamanho de trincas. Esse fenômeno é bastante importante nas faianças, nas quais ocorre outro efeito que as fortalece: a cristalização de mulita na interface corpo-esmalte. Somente na porcelana de ossos, a reação corpo-esmalte não é favorável ao fortalecimento do item, mesmo assim, sua resistência é muito superior à das outras louças (Rado, 1988).

Em relação à composição química, teores elevados de SiO_2 , Al_2O_3 e B_2O_3 (esses últimos dois em menores quantidades e atuando como formadores de rede) têm um efeito positivo sobre a resistência mecânica (Mattes, 1990).

7.6.2.2 Dureza, resistência à abrasão e resistência ao risco

As porcelanas são produzidas em temperatura de queima superior a 1300°C , sendo o esmalte maturado na mesma temperatura, e alcançam a maior dureza na superfície do esmalte dentre todas as louças. Na composição

dos esmaltes, o percentual de modificadores de rede é menor que o dos formulados para artefatos de menores temperaturas de queima, e utiliza-se maiores teores de SiO_2 , Al_2O_3 e MgO . De tal modo, as melhores louças de hotel e restaurante são produzidas em maiores temperaturas de queima, priorizando-se a resistência à abrasão (e a resistência química, ver Item 7.6.2.4).

Norton (1987) alerta que a principal fonte de desgaste pode ser a abrasão entre as próprias peças de louça, de maneira que a vantagem de um esmalte de alta dureza passa a ser relativa. Uma sugestão do autor, particularmente interessante para pratos, é a confecção de um esmalte macio na parte inferior da peça e um duro na parte superior. Entretanto, é um problema extremamente difícil a confecção de dois tipos diferentes de esmaltes para uma mesma queima. Ainda que seja uma sugestão interessante, deve-se lembrar que a resistência ao risco de um prato, a qual depende da dureza do esmalte, precisa ser, pelo menos, alta suficiente para evitar marcas por metais (talheres). Por outro lado, o principal ponto de apoio, ou "pé" do prato, não é esmaltado.

A resistência ao desgaste abrasivo é maior na porcelana dura que na porcelana de ossos e nas demais louças, não sendo recomendável o uso intenso em estabelecimento comercial das duas últimas. Porém, no uso residencial e em restaurantes finos, as louças, em geral, não apresentam problemas (Gales, 1987).

O esmalte, em regra, tem maior resistência ao risco quando é aumentado o teor de ZnO , SrO , BaO , MgO , Al_2O_3 e SiO_2 , existindo um teor ótimo de B_2O_3 ($< \sim 10\%$) (Mattes, 1990). Outro modo de aumentar a resistência ao risco, é por meio das cristalizações de fases de elevada dureza na superfície, como a mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), o coríndon (Al_2O_3), a zirconita ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$), entre outras (Mattes, 1990).

7.6.2.3 Coeficiente de expansão térmica

O coeficiente de expansão térmica determina quanto o material vai expandir no aquecimento e quanto irá retrair no resfriamento. Para o perfeito acoplamento entre esmalte e corpo, os coeficientes de ambos devem ser próximos. Como já mencionado, a condição ideal é que o corpo possua uma retração levemente superior; tendo, portanto, um coeficiente levemente maior que o do esmalte. O coeficiente de expansão térmica do corpo cobre um amplo intervalo de valores, de $3,5$ a $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, sendo muito influenciado pelo teor de quartzo, como pode ser observado na Figura 7.12. Essa figura mostra o aumento da expansão em uma massa de grês com uma maior quantidade de quartzo – é claro o maior degrau na temperatura de transição do quartzo- α a quartzo- β (573°C). O coeficiente de expansão do esmalte para as faianças e a maioria das louças é de $6,5$ a $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, e para as porcelanas (maior temperatura de queima do esmalte) é de $\sim 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Stefanov, 1985).

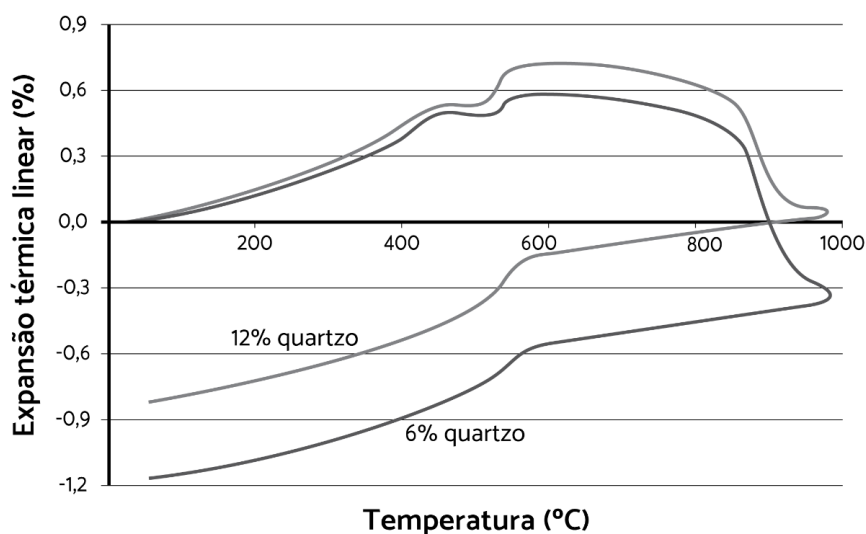


FIGURA 7.12 Dilatação térmica de um grês para diferentes quantidades de quartzo na queima da peça crua.

As tensões térmicas podem levar à degradação da resistência mecânica de louças submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento, pois a resistência depende diretamente do coeficiente de expansão térmica (α), do módulo elástico (E) e do intervalo de variação térmica (ΔT), conforme a equação 7.4. O fator mais importante à resistência ao choque térmico, no entanto, é a presença da tensão de compressão no esmalte. Quanto maior ela for, maior será a resistência, desde que essa tensão não ultrapasse o limite em que defeitos, como trincas e até mesmo o desprendimento do esmalte, ocorram (Rado, 1988).

$$\sigma_{térmica} = E\alpha(\Delta T) \quad (7.4)$$

Onde,

E: módulo de elasticidade ou de Young (GPa)

α : coeficiente de expansão térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)

ΔT : diferença de temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

Os óxidos alcalinos aumentam o coeficiente de expansão térmica, os alcalinos terrosos ocupam uma posição intermediária, e a sílica e o óxido de boro diminuem a expansão térmica. Todavia, como regra, o efeito da presença deles na formulação depende da quantidade relativa de cada um e das condições de queima.

Gostaríamos de lembrar ao leitor que no item 7.2.2 (Diferenciação entre esmalte e vidro e análise do composto esmalte + corpo) foram mostrados diversos aspectos relevantes do composto esmalte + corpo e da importância do acerto dos coeficientes de expansão térmica de ambos.

7.6.2.4 Resistência ao ataque químico

Os esmaltes são submetidos ao contato de diversas substâncias – produtos de limpeza e alimentos –, as quais podem atuar sinergicamente ao atrito mecânico, reduzindo o brilho e a intensidade das cores, o que é deletério à estética do produto, mas, raramente levando à formação de uma trinca ou furo na superfície. A maneira de lavar, manual ou em máquina de lavar, e o tipo de louça e as propriedades da esponja, devem ser considerados na avaliação do desgaste das peças. Em princípio, um esmalte bem projetado pode durar anos sem sofrer uma alteração significativa, incluindo o esmalte das louças de hotel, as quais são submetidas a lavagem diárias com água morna alcalina.

Os principais fatores que afetam o ataque químico do esmalte são a temperatura, o tempo e o pH da solução de contato, o que abrange cerca de 90% dos casos de corrosão aquosa. Quanto maior a temperatura e o tempo de exposição, maior será a corrosão. A influência do pH depende do tipo de esmalte (Eppler, 2005):

- Para esmaltes de alta durabilidade, a taxa de corrosão cai gradualmente do pH 1 ao 4 e aumenta do pH 4 ao 14;
- Para esmaltes de média durabilidade, a corrosão cai do pH 1 até cerca de 7 e aumenta em pH alcalinos;
- Para esmaltes de baixa durabilidade, a corrosão diminui até o pH 10 e aumenta em maiores pHs.

Os melhores esmaltes, no quesito durabilidade, são os da porcelana, do grês e da faiança, nessa ordem. Esses dois últimos são menos resistentes ao contato de substâncias ácidas, como sucos cítricos (pH 3 a 4) e vinagres (pH ~3), do que a soluções alcalinas de limpeza, como o detergente comum (pH ~10). Nesses valores de pH citados, que são mais comuns no uso das cerâmicas de mesa no dia a dia, a porcelana apresenta maior taxa de corrosão em pH alcalino do que no pH ácido, mas em valores muito menores que o das outras louças.

O ponto de inflexão (por exemplo, pH = 4 para esmaltes de alta durabilidade), que assinala as mudanças na taxa de corrosão, pode ser associado a variações no mecanismo de corrosão. Em soluções ácidas e neutras, predomina o mecanismo de “troca iônica”, em que um íon alcalino sai da rede vítrea do esmalte e é substituído por

um próton da solução (Eppler, 2005). A presença de álcalis (óxidos ou hidróxidos dos metais alcalinos) em concentrações elevadas tende a aumentar o pH até o ponto em que o “ataque hidroxílico” – que dá nome ao segundo mecanismo – ocorre, podendo acelerar a corrosão. Normalmente, o ataque em meio alcalino é mais grave do que o ataque em meio ácido, já que os íons alcalinos incidem na rede vítrea gerada pela sílica, formando compostos solúveis. No entanto, não há esmalte que resista à ação do ácido fluorídrico, o qual é o ácido mais corrosivo em contato com vidros e similares. Seu efeito é tão intenso, que ele é utilizado na ceramografia, como apresentado no Capítulo 12. Felizmente, o contato desse ácido inexistente no uso comum das louças.

A composição química do esmalte afeta diretamente sua resistência química. Quando se desenvolve um esmalte para altas temperaturas de queima, como nas porcelanas duras, produz-se os esmaltes mais resistentes à abrasão e ao ataque químico, graças a sua composição rica em sílica e alumina. Por esse motivo, as porcelanas são utilizadas para a produção de itens de laboratório, louças de hotel, etc.

Os maiores teores de óxidos alcalinos na composição química do esmalte são prejudiciais à resistência aos ácidos, sendo esse efeito mais acentuado com $K_2O > Na_2O > Li_2O$, e a mistura de álcalis piora o desempenho. Os óxidos alcalinos terrosos (MgO, CaO e BaO) e o ZnO diminuem em menor grau, em relação aos alcalinos, a resistência aos ácidos. Os opacificantes TiO_2 , ZrO_2 e SnO_2 aumentam a resistência aos ácidos, mas diminuem a resistência aos álcalis. Em contrapartida, a alumina aumenta a resistência aos álcalis. A zirconita, mesmo em baixas concentrações (~2%), gera uma melhora considerável da resistência à troca iônica e ao meio alcalino (Eppler, 2005).

Em condições normais de uso, frente aos agentes de limpeza e aos alimentos, os esmaltes são considerados muito resistentes. Por outro lado, a decoração sobre-esmalte (*on-glaze*) pode sofrer perda das cores, já que consiste basicamente de pigmentos (óxidos metálicos) e fundente (compostos feldspáticos), estando fracamente ligada à superfície (Rado, 1988). Por conseguinte, o tipo de decoração do esmalte é muito importante, de modo que a decoração sobesmalte tem uma resistência praticamente ilimitada quanto à perda de cor, também em lavagem à máquina (Gales, 1985).

7.6.2.5 Propriedades ópticas

Um dos principais fatores no projeto de uma formulação de esmalte é a determinação das propriedades ópticas. Vale lembrar que um esmalte é “transparente”, quando permite a passagem total da luz e da imagem e evidencia a qualidade do corpo; “translúcido”, quando passa a luz, mas a imagem fica distorcida; “opaco”, quando esconde o corpo perfeitamente. A alvura e a estética do corpo vão ser importantes para os dois primeiros tipos de esmaltes.

As louças finas são valorizadas pela sua alvura, pelo seu brilho e pela sua translucidez. A alvura do corpo depende da presença de baixos teores dos óxidos de ferro, invariavelmente presentes nas matérias-primas – o óxido férrico é ainda mais colorante que o ferroso, e a ação de ambos é intensificada pelo óxido de titânio. O brilho depende principalmente da composição do esmalte e da sua correta aplicação, quando a rugosidade superficial é mínima. A translucidez vai depender das propriedades do esmalte e do corpo. Para esmaltes transparentes, pode-se utilizar qualquer tipo de decoração, porém o corpo tem que ter uma excelente qualidade, ou seja, baixo teor de impurezas e baixa porosidade. O corpo nunca será transparente, devido à presença de cristais e da porosidade, mas, pode ser translúcido, caso sua espessura for fina e seus cristais e poros (ou porosidade relativamente baixa) sejam pequenos. Além disso, os cristais devem ter índices de refração próximos aos da fase vítrea, o que normalmente ocorre para o quartzo e a mulita (o do quartzo é mais próximo que o da mulita). No caso da porcelana de ossos, a anortita e o fosfato tricálcico- β apresentam índices de refração ainda mais próximos aos da fase vítrea (Rado, 1988), o que explica sua maior translucidez.

As louças comuns, como a faiança e o grês, utilizam majoritariamente esmaltes opacos, o que se justifica pela coloração mais escura do corpo e pela maior porosidade e espessura das peças.

Muitos materiais dielétricos, como vidros e esmaltes, que são intrinsecamente transparentes, tornam-se translúcidos ou opacos devido às interações de refração e reflexão da luz incidente no interior do corpo vítreo. O

feixe de luz muda de direção e aparece difuso como resultado de múltiplos eventos de dispersão. A opacidade total aparece quando a dispersão é tão intensa que nenhuma fração do feixe de luz incidente é transmitida ou refletida à superfície. O material terá “brilho” ou será “fosco” também em consequência de fenômenos de refração e reflexão. A interação do esmalte com a luz é projetada com base na composição química e no tipo, no tamanho e na quantidade de partículas dispersas no seio e na superfície do esmalte (van Vlack, 1973).

A Figura 7.13 (face esquerda, esmalte A) mostra a reflexão da luz de um esmalte transparente. Ainda na Figura 7.13 (face direita, esmalte B), tem-se o mecanismo de formação da opacidade.

Os esmaltes para louças possuem uma superfície lisa, por questão de higiene, a qual permite o pleno desenvolvimento do brilho. Esmaltes com textura diferente da lisa são limitados à arte decorativa.

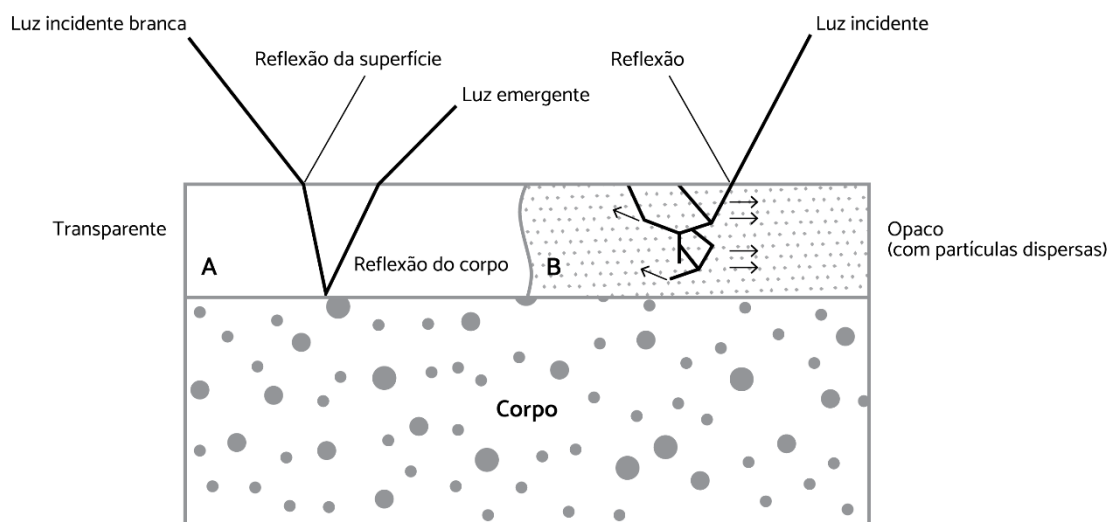


FIGURA 7.13 Esmalte A: Reflexão da luz de um esmalte transparente mostrando a interação luz-esmalte. Esmalte B: Atuação de um esmalte opaco sobre um feixe de luz: luz refletida e luz dispersa.

7.6.2.6 Esmalte brilhoso, acetinado, mate, opaco ou transparente

A transparência é obtida com a completa fusão dos componentes do esmalte, garantindo-se que não ocorra nenhuma cristalização na superfície e no interior do esmalte. De outro modo, na presença de cristais, esses devem ser pequenos e não podem ter índice de refração diferente da matriz vítrea, para não interferirem no caminho de passagem da luz.

O controle da tensão superficial propicia o ajuste da superfície do esmalte durante a queima, eliminando a rugosidade. Isso é muito importante, pois mesmo na ausência de cristais dispersos, o brilho perde intensidade em consequência do aumento da dispersão luminosa devido à rugosidade. Efeito semelhante ocorre na presença de riscos, relevos, etc. Quando parte do feixe incidente é refletido em igual ângulo, tem-se a refletância especular. Quanto maior essa for, maior será o brilho, o que é facilmente observável ao se rodar uma amostra até que o brilho máximo seja alcançado. Os principais fatores que afetam a intensidade da refletância especular são a rugosidade da superfície e a presença de superfícies internas, como os cristais ou fases vítreas separadas (Eppler, 2005).

O grau de dispersão e reflexão da luz determina a opacidade do esmalte, a qual é produzida pela diferença entre os índices de refração relativos da fase vítrea e da fase cristalina dispersa. A opacidade é influenciada pelo tamanho e pelo formato das partículas no seio da fase vítrea, sendo o material mais opaco, quanto maior for o número de partículas de tamanho pequeno. A maior eficiência do efeito opacificante é obtida quando o tamanho da partícula dispersa ($\sim 0,2 \mu\text{m}$) é cerca da metade do tamanho do comprimento de onda da luz visível e com a maior diferença de índice de refração entre cristal e fase vítrea (Norton, 1987). A Tabela 7.5 mostra o índice de refração

de alguns opacificantes e seu poder dispersante em relação ao esmalte.

TABELA 7.5 Propriedades dos opacificantes.

Óxido	Índice de refração	Poder dispersante relativo
TiO ₂	2,7	1,2
ZrO ₂	2,2	0,7
Sb ₂ O ₃	2,1	0,6
ZnO	2,0	0,5
SnO ₂	2,0	0,5
ZnAl ₂ O ₄	1,9	0,4
ESMALTE	1,5	0
CaF ₂	1,4	0,1
NaF	1,3	0,2
Ar atmosférico	1,0	0,5

Fonte: Norton, 1987.

As chamadas fases dispersas em um esmalte são produzidas de dois modos: pela introdução dos opacificantes, isto é, cristais que são insolúveis no esmalte fundido, e pela saturação da fase vítrea, levando ao crescimento de cristais na etapa de resfriamento, sendo seu controle e operação mais complexo que o do primeiro caso. Além da presença de partículas sólidas (dispersas), a opacidade também é afetada por inclusões gasosas. Se o esmalte não fundir completamente na temperatura máxima de queima, ou possuir uma viscosidade/tensão superficial muito elevada, a superfície pode ficar levemente rugosa, tornando-se mais fosca. Nesse caso, a superfície será também opaca se a rugosidade da superfície aumentar muito a dispersão luminosa.

O efeito de "fosco" em um esmalte (denominado mate) é também obtido por cristais dispersos no esmalte, mas esses cristais devem ser bem pequenos e bem distribuídos, resultando em uma aparência homogênea. Os esmaltes mates são produzidos pela presença de finos cristais na superfície – por exemplo, cristais de anortita ou de wollastonita –, o que é relativamente fácil de fazer com o aumento do teor de SiO₂, Al₂O₃, CaO e ZnO. A opacidade é "meio caminho" até o esmalte se tornar fosco. Em outras palavras, esmaltes mates serão sempre opacos, mas o grau de opacidade vai depender da diferença entre os índices de refração do esmalte e dos cristais. Para fins didáticos, um bom exemplo de material opaco e brilhoso (superfície altamente reflexiva) é um metal de superfície polida. Já o efeito de acetinado ou satinatura, é obtido com uma perda relativa de brilho, ou seja, sem eliminar totalmente a refletância especular, o que levaria a um esmalte fosco.

Os esmaltes opacos foram produzidos por séculos empregando-se o óxido de estanho. Recentemente, tem-se optado pelo uso da zirconita (ZrO₂.SiO₂) em consequência de seu custo mais atrativo. Os compostos de zircônio são inertes, diferentemente de outros opacificantes, como o óxido de estanho, que podem reagir com outros componentes do esmalte. O óxido de titânio é capaz de aumentar a opacidade, se outros opacificantes estiverem presentes (Rado, 1988).

Em resumo, um esmalte pode ser transparente, translúcido ou opaco. Os esmaltes serão mais brilhosos para superfícies lisas, sem cristais e sem defeitos, como riscos e rugosidade. O esmalte opaco pode ter brilho ou pode variar do acetinado ao mate (fosco), conforme o teor de cristais na superfície.

Interações da luz com o corpo e o esmalte

As propriedades ópticas podem ser analisadas considerando-se a luz como uma radiação eletromagnética interagindo com a estrutura dos materiais (átomos, íons e elétrons). A luz interage com um vidro transparente, como ilustrado na Figura 7.14:

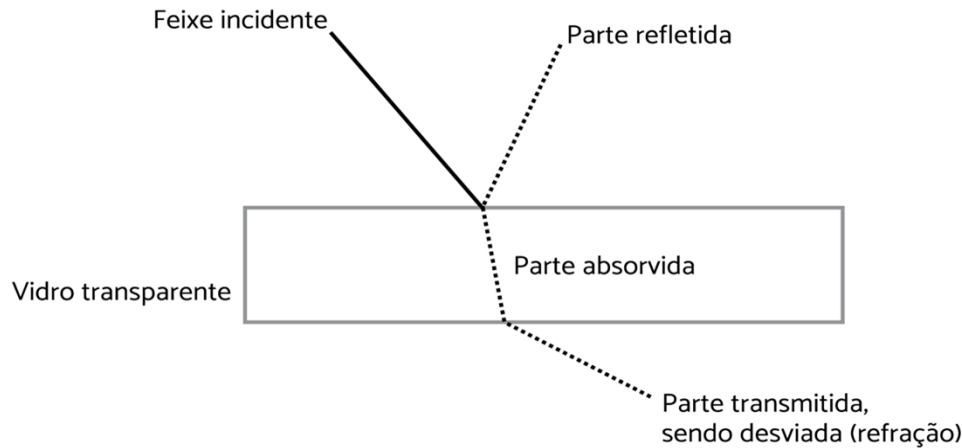


FIGURA 7.14 Interação de um feixe de luz incidente em um vidro transparente.

A intensidade do feixe incidente (I_o), na superfície do sólido, é igual à soma da intensidade do feixe transmitido (I_t), do feixe refletido (I_r) e do feixe absorvido (I_a), conforme a equação 7.5.

$$I_o = I_t + I_r + I_a \quad (7.5)$$

A Equação 7.5 pode ser expressa em termos de transmitividade (I_t/I_o), absortividade (I_a/I_o) e refletividade (I_r/I_o), T , A e R , respectivamente, dada pela Equação 7.6.

$$T + A + R = 1 \quad (7.6)$$

Simplificadamente, com base na Figura 7.14, conceitua-se:

Refração: quando o feixe de luz passa do ar para o vidro, sofrendo um desvio e se aproximando da normal, de acordo com a equação:

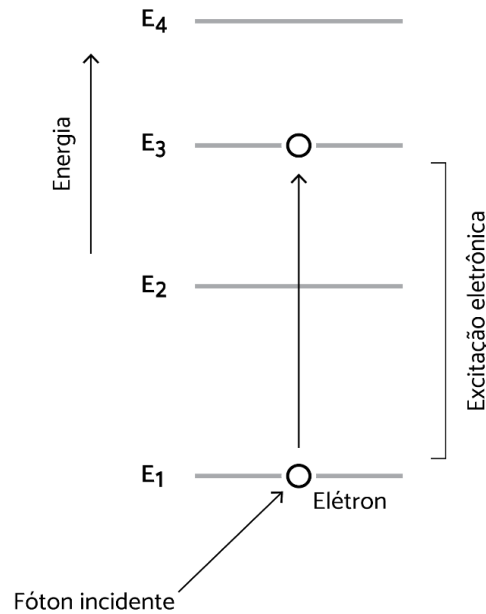
$$n = \frac{\text{sen } i}{\text{sen } r} \quad (7.7)$$

Sendo n , índice de refração do material, dado pela razão entre o seno do ângulo de incidência i e o seno do ângulo de refração r . Se o feixe incidir perpendicularmente, não se desviará ao passar do ar ao vidro. A mudança de direção que o feixe experimenta ao passar de um meio ao outro, deve-se à diferença da velocidade que a luz se propaga em cada meio.

Reflexão: o coeficiente de reflexão é uma característica própria do meio reflexivo e depende do índice de refração. A perda de intensidade é produzida sempre que a luz passar pela interface de dois meios de diferentes índices de refração.

Absorção: a absorção de um vidro se produz como resultado da interação de seus componentes com a radiação incidente, sendo que parte dessa radiação pode ser transformada em calor. De um modo geral, o aumento de energia que ocorre no material é visto como incremento nas seguintes formas de energia: eletrônica, vibracional e rotacional (Navarro, 1991). Dois fenômenos podem ocorrer quando o feixe luminoso incide em um sólido:

- Polarização eletrônica: a radiação eletromagnética consiste simplesmente das componentes de um campo elétrico (e magnético) de rápida flutuação. Esse campo elétrico interage com a nuvem eletrônica (elétrons) dos átomos. Como resultado, parte das ondas é absorvida e a sua velocidade decresce ao passar pelo sólido;
- Transições eletrônicas: a absorção e a emissão da radiação eletromagnética podem envolver transições em um elétron de um estado de energia a outro (Callister, 2018). Isso é ilustrado na Figura 7.15:



Fonte: Adaptada de Callister, 2018.

FIGURA 7.15 Para um átomo isolado, um fóton é absorvido pela excitação de um elétron de um nível de energia (E) a outro.

O elétron é excitado e muda de nível (Figura 7.15), porém esse novo estado é instável, de modo que o elétron retorna ao seu nível de origem, reemitindo a energia absorvida, geralmente de mesmo comprimento de onda e na forma de luz visível (isso não se aplica necessariamente a toda a radiação, parte pode ser reemitida em outra frequência).

Como resultado da “breve” explanação anterior, o vidro será incolor ao propiciar a absorção uniforme para todos os comprimentos de onda do espectro visível (o que acontece também para monocristais como o diamante e a safira). O vidro aparece colorido como resultado da absorção seletiva de determinados intervalos de comprimento de onda. A cor perceptível é o resultado da combinação dos comprimentos de ondas que são transmitidas (Callister, 2018). A introdução de determinados íons (cromóforos) na composição vítrea muda a estrutura atômica e as condições para a absorção seletiva, criando as cores azul, verde, etc., como na incorporação de Cu^{+2} , Co^{+3} , Cr^{+3} , entre outros, nos vidros comerciais.

Transmissão: como mostrado na Figura 7.14, uma fração do feixe incidente é perdida por reflexão e outra por absorção, restando parte que é transmitida através do vidro transparente. Todas três componentes dependem do comprimento de onda da luz.

Observa-se que a radiação luminosa é definida como uma onda eletromagnética, mas pode também ser explicada pela perspectiva da mecânica quântica – em vez de ondas, são fótons ou “pacotes” de energia. Muitas vezes, os fenômenos ópticos podem ser mais bem compreendidos pela perspectiva da “energia”. Por exemplo, a absorção ocorre pela transformação ou reemissão de energia na interação do feixe de luz com a estrutura do material.

As propriedades elétricas dos materiais são explicadas segundo o modelo de bandas de energia. Esse mesmo modelo é muito útil também na explanação das propriedades ópticas. Essa abordagem pode ser encontrada de forma bem didática em livros de Ciências dos Materiais, como em Callister (2018).

7.6.3 Esmaltes coloridos

A cor é sem dúvida um dos atributos mais importantes de uma peça cerâmica nas mais variadas formas de decoração, podendo ainda se optar pela coloração de toda a peça. As antigas cerâmicas egípcias apresentavam

coloração que variava de um amarelo pálido ao vermelho, em razão da presença das argilas utilizadas na confecção de diversos artefatos. É atribuída à porcelana chinesa, a introdução de óxidos especificamente utilizados com o propósito de conferir cor já em 700 d.C. (Haber, 1985).

Os vidros serão coloridos, ver Item 7.6.2.6, quando absorverem de maneira desigual e seletiva determinadas radiações, perfazendo uma coloração que será a soma da resultante dos componentes espectrais que passam através do vidro. Por conseguinte, podem-se introduzir determinados componentes para produzir a coloração desejada.

Os esmaltes (e mais comumente os vidros) transparentes são coloridos por elementos dissolvidos ou partículas coloidais extremamente pequenas (menores que o comprimento de onda da luz) que não produzem reflexões ou refrações, ou seja, não intervêm de maneira significativa na passagem da luz. São exemplos, os metais de transição do quarto período da tabela periódica, como V, Cr, Mn, Fe, etc., e a Ag e o Au (respectivamente, quinto e sexto períodos). Esses metais de transição são classificados como "corantes" e são introduzidos na massa vítrea. Porém, é um método de execução complexa e de difícil repetição de padrões estéticos para a produção de esmaltes comerciais. De outra forma, os esmaltes opacos e coloridos são produzidos por "pigmentos" – esses são opacificantes coloridos capazes de transmitir seletivamente os raios de luz na coloração desejada (van Vlack, 1973).

É possível estabelecer uma classificação dos grupos cromóforos, seguindo uma ordem crescente de tamanho. Pode-se começar por aqueles que estão em estado íntimo de dissolução, com um grau de dispersão "iônica ou molecular". No próximo grupo, tem-se aqueles que estão em dispersão de tamanho "coloidal" e, por último, os que constituem verdadeiros "agregados cristalinos" (Navarro, 1991). A Tabela 7.6 mostra a classificação de cromóforos de acordo com seu tamanho.

TABELA 7.6 Classificação dos Cromóforos de acordo com seu tamanho.

Grau de divisão	Estado	Magnitude	Exemplos
Iônica ou molecular	Dissolução	1 nm	Fe^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+2} , V^{+5} , VO^{+2} , Ce^{+4} , etc.
Coloidal ou microcristalina	Dispersão coloidal	1-100 nm	Cu_2O , Ag^0 , Au^0 , Cd , etc.
Grosseira (agregado cristalino)	Dispersão cristalina	> 100 nm	Espinélios como TiFe_2O_4 , $\text{Zn}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$, CoCr_2O_4

Fonte: Navarro, 1991.

Essa classificação baseada na natureza dos grupos cromóforos é utilizada por diversos autores (Eppler, 1991). Os três métodos para a obtenção de cor nos esmaltes (Tabela 7.6) serão explicados a seguir.

7.6.3.1 Esmaltes coloridos por cromóforos em estado iônico

Nesse primeiro método, os íons dos metais de transição são incorporados à composição da fase vítrea fundida. Amplamente utilizado na coloração dos vidros, é de uso restrito nos esmaltes, devido à dificuldade de controle da concentração do corante e, por conseguinte, da intensidade e da "pureza" da cor. A qualidade da coloração do esmalte depende da sua composição química e também da condição de queima, sobretudo, da atmosfera de queima. A queima interfere não só na intensidade da cor, mas também no tipo de cor, a qual muda com o estado de oxidação do elemento de transição. Alguns óxidos cromóforos, como os óxidos de ferro e de cobre, são muito sensíveis à concentração de outros elementos químicos e também às condições de queima.

A coloração depende da constituição eletrônica dos cátions corantes, do número de ânions que os metais de transição se coordenam e da natureza desses ânions. Esses são os fatores que determinam a intensidade do campo elétrico, o qual determina a absorção óptica do conjunto. Muitos elementos de transição apresentam diferentes

estados de valência que coexistem em equilíbrio, podendo esses variar conforme a composição química do vidro e, em especial, conforme a solubilidade e concentração do oxigênio no vidro. Portanto, a ação dos elementos de transição vai ser influenciada por diversos fatores:

- Pressão parcial de oxigênio;
- Concentração de íons alcalinos;
- Basicidade dos íons alcalinos;
- Temperatura.

Assim sendo, diminuindo a temperatura e aumentando os outros fatores vai se favorecer a forma de maior número de oxidação. No entanto, pequenas flutuações em alguns parâmetros podem modificar o equilíbrio, favorecendo determinada reação, por exemplo: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{FeO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$.

7.6.3.2 Esmaltes coloridos por cromóforos em estado coloidal

A cor pode ser obtida quando ocorre a precipitação de um cristal colorido na matriz vítrea transparente. A precipitação é obtida com a diminuição da solubilidade com a redução da temperatura, a partir de elementos previamente adicionados, que se encontram dissolvidos em temperatura elevada. Contudo, esse método é principalmente utilizado na opacificação, produzindo esmaltes brancos, pois, para esmaltes coloridos, a reprodutibilidade é difícil, de maneira que seu emprego é raro.

Os compostos utilizados nesse método se caracterizam por sua natureza coloidal ou microcristalina (Tabela 7.6) e são formados por grupamentos de átomos, metálicos ou não, em estado elementar, ou por compostos moleculares, formados principalmente pelos calcogênios. Como esses cromóforos dependem de um tratamento térmico para desenvolverem a coloração, o processo é chamado de "termocoloração". No resfriamento rápido, a partir da fusão, os cromóforos são incolores ou fracamente coloridos. Mas, mediante o controle da taxa de resfriamento (com ou sem patamares) ou em um tratamento térmico posterior (reaquecimento da peça), os átomos ou íons difundem até as "sementes" de cristal, levando ao crescimento do cristal e formando as partículas cromóforas de interesse. Geralmente, os cromóforos são utilizados no estado reduzido, de modo que o aquecimento até a fusão e o resfriamento devem ser em condições redutoras.

7.6.3.3 Esmaltes coloridos por cromóforos no estado cristalino

Esse terceiro método é o mais utilizado para produção de esmaltes coloridos, pois a obtenção da cor é o resultado da dispersão na matriz vítrea de um ou mais cristais coloridos e insolúveis, que impingem sua cor à matriz. Na estrutura cristalina em que se encontra, o íon cromóforo tem sua valência fixa, de modo que a influência do meio é reduzida, ao contrário do que ocorre no segundo método, descrito anteriormente.

Os elementos de transição (cromóforos) são colocados na estrutura de um cristal incolor, formando uma solução sólida, produzindo os cristais coloridos, denominados de "pigmentos". Simplificadamente, os pigmentos são produzidos mediante a calcinação a altas temperaturas de matérias-primas minerais, como carbonatos ou silicatos de metais de transição, formando óxidos complexos, os quais protegem os íons cromóforos da ação do meio. Desse modo, é alcançada a estabilidade necessária para a cor persistir na alta temperatura e no ambiente corrosivo, encontrados na queima das peças esmaltadas. Os principais compostos cristalinos usados como base aos pigmentos, são os espinelos ($\text{RO.R}_2\text{O}_3$). Mas são também utilizados os aluminatos, as ferritas, as cobaltitas, as cromitas e outros compostos, como os silicatos, os estanhatos, os vanadatos e os sulfetos.

O pigmento é usado na forma de um pó finamente dividido, empregado na decoração sobre-esmalte, sobesmalte ou dentro-esmalte – esses dois últimos para esmaltes transparentes.

O pigmento é utilizado na decoração sobre-esmalte em uma composição com um fundente, o qual é utiliza-

do em proporção de 60 a 95% em peso da mistura decorativa. O fundente deve sofrer fusão completa na superfície da peça esmaltada, na queima decorativa em baixas temperaturas, em processo de terceira queima ou, mais raramente, na segunda queima, quando a decoração é aplicada sobre o esmalte a verde. Em aplicações sobesmalte, apenas uma pequena quantidade de fundente (5%), juntamente com argila (5%), é usada com os pigmentos, aplicando a decoração (como um decalque) sobre o corpo que irá receber o esmalte. No uso de decoração dentro-esmalte, o pigmento se mistura com os outros componentes que formam uma fase vítrea, com a fusão dos fundentes, colorindo toda fase vítrea, que confere cor aos desenhos decorativos.

Em todos os casos supracitados, as cores mais fortes devem ser diluídas por um material branco e inerte, como o caulim calcinado, a sílica, a alumina ou o corpo queimado e moído. Veículos orgânicos podem ser empregados para auxiliar a aplicação dos pigmentos em decoração sobre ou sobesmalte (Norton, 1987). A decoração das peças é abordada detalhadamente no Capítulo 8.

TABELA 7.7 Pigmentos inorgânicos para propiciar cores.

Cor	Pigmentos			
Azuis	Co_2SiO_4	CoAl_2O_4	$(\text{Zr,V})\text{SiO}_4$	$(\text{Co,Zn})\text{SiO}_4$
Verdes	CoCr_2O_4	$3\text{CaOCr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	Ni_2SiO_4	$(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$
Amarelos	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$	$\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	$(\text{Pr,Zr})\text{SiO}_4$	$(\text{V,Zr})\text{O}_2$
Rosados	$(\text{Cr,Sn})\text{O}_2$	$(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$	$(\text{FeZr})\text{SiO}_4$	$(\text{Al,Mn})_2\text{O}_3$
Marrons	$\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$	Fe_2O_3	NiFe_2O_4	Fe_2TiO_4
Pretos	$(\text{CoFe})\text{Fe}_2\text{O}_4$	$(\text{Ni,Fe})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$	$(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$	CuCr_2O_4
Vermelhos	$\text{CdS} \cdot \text{SeS}$	$\text{CrO}_3 \cdot \text{SnO}_2$		

Um pigmento deve apresentar certas características, como: estabilidade nas condições de processamento, uniformidade e reprodutibilidade da cor, apropriada distribuição de tamanho de partículas e compatibilidade com os demais materiais utilizados (Eppler, 1991). A Tabela 7.7 apresenta alguns exemplos de pigmentos e suas cores características. Como pode ser visto nessa tabela, a maioria são óxidos complexos.

7.7 TIPOLOGIA DOS ESMALTES

Na literatura podem ser encontrados diversos modos para se classificar os esmaltes, por exemplo, pelo tipo de produto em que são aplicados, pela temperatura de maturação, pelas características físicas, pelo tipo de matéria-prima e, assim, sucessivamente. Isso foi abordado inicialmente no item 7.5, apresentando-se as composições de alguns esmaltes na Tabela 7.4.

A maioria dos esmaltes utilizados nas porcelanas e nas louças finas é transparente, incolor e de alto brilho. Nas louças comuns, no grês e nas faianças são principalmente utilizados esmaltes opacos, coloridos ou não, brilhosos ou foscos. Antigamente, predominava o uso do óxido de chumbo (PbO) nas formulações de esmaltes, mas, felizmente, o uso desse composto tóxico em louças foi banido há muito tempo. Mesmo para a cerâmica artística e aplicações elétricas, o emprego do óxido de chumbo deve ser evitado, e a tendência é seu afastamento definitivo (Eppler, 2005).

Esmaltes formulados para pequenas produções de louças podem conter algumas variações e efeitos especiais advindos da utilização, por exemplo, das cinzas de madeira e de modos diferenciados (e pouco econômicos) de queima. Na cerâmica artística, uma infinidade de "aditivos especiais" e minerais que podem apresentar pequenas alterações de composição e de granulometria são utilizados com frequência. No entanto, para a produção de

louças em larga escala, os esmaltes tendem a ser de composição simples, facilitando a reprodução dos mesmos padrões estéticos e a aplicação no dia a dia da fábrica, sendo imprescindível o baixo custo no processo e a redução do número de peças defeituosas. Para compensar as limitações que dificultam o embelezamento dos itens, existem inúmeras possibilidades de decoração (ver Capítulo 8).

As propriedades dos esmaltes guardam estreita relação com o tipo de decoração utilizada pela fábrica. A decoração (por exemplo, um decalque) pode ser aplicada no corpo antes da esmaltação, designada decoração sobesmalte, de modo que o esmalte protege os desenhos decorativos da ação abrasiva e química durante o uso da louça. Outro modo de aplicação, que já referimos, é a decoração sobre-esmalte. Essa pode ser feita com a queima em baixa temperatura ($\sim 850^{\circ}\text{C}$ para porcelana dura; $\sim 750^{\circ}\text{C}$ para outras cerâmicas), ficando a arte protegida por fina camada vítrea na superfície da peça esmaltada. Por último, em maior temperatura que a anterior ($\sim 1200^{\circ}\text{C}$ para porcelana dura; $\sim 900^{\circ}\text{C}$ para outras cerâmicas), quando a decoração afunda no esmalte, é denominada decoração dentro-esmalte (Rado, 1988). A maior temperatura utilizada na decoração dentro-esmalte permite o amolecimento do esmalte e penetração da decoração dentro da massa vítrea. Essa técnica propicia uma ótima proteção da arte decorativa, assim como na técnica sobesmalte; entretanto, é importante que a queima seja bastante rápida para que não ocorra a degradação ou perda das cores. Os termos utilizados na decoração são expressos de acordo com sua origem em língua inglesa *under-glaze*, *on-glaze* e *in-glaze*, respectivamente, sobesmalte, sobre-esmalte e dentro-esmalte (por vezes referida como baixo esmalte).

O processo de formulação, desenvolvimento e aprovação da qualidade de um esmalte é complexo e dispendioso. Face a isso, a indústria opta por um número limitado de esmaltes, de modo a facilitar a etapa de esmaltação. Frequentemente, utilizam-se três esmaltes “de base”: um transparente com brilho, um opaco com brilho e um acetinado ou mate (Eppler, 2005). A partir dessas bases, pequenas variações são feitas na composição, obtendo-se diferentes cores e, se necessário, adaptações nas propriedades reológicas do esmalte para sua compatibilidade a diferentes modos de aplicação.

As propriedades ópticas dos esmaltes foram discutidas no item 7.6.2.5, de modo que no texto que segue, apresentam-se alguns apontamentos de ordem prática sobre os principais tipos de esmaltes formulados, conforme as referidas bases.

7.7.1 Esmaltes transparentes

Um esmalte transparente e incolor é obtido com uma formulação planejada para atingir a completa fusão dos componentes sem desenvolver porosidade. A maior dificuldade é obter componentes naturais de elevada pureza, para que as contaminações por óxidos corantes sejam muito baixas. A receita da formulação segue uma dosagem equilibrada entre estabilizantes, formadores e modificadores de rede, conforme a temperatura de maturação escolhida. O percentual de cada composto deve ser adequado às propriedades desejadas, dentre elas, a cor, o brilho, a viscosidade, a expansão térmica, etc. O brilho, por exemplo, requer maiores quantidades de álcalis, assim, a quantidade desses é próxima ao máximo possível, mas com o cuidado de que, além da diminuição da temperatura de fusão, maiores proporções de álcalis não causem um aumento excessivo da expansão térmica do esmalte (Eppler, 2005).

Em uma cerâmica de alta temperatura de queima, como a porcelana dura, a composição é basicamente de sílica, alumina e os fundentes K_2O e CaO , já que o esmalte acompanha a sinterização das peças na queima a $\sim 1400^{\circ}\text{C}$. Para a porcelana macia e algumas louças finas, a proporção de fundentes aumenta e, além de serem utilizados outros tipos de óxidos fundentes – Na_2O , ZnO , B_2O_3 , MgO – é comum a utilização de fritas, alcançando-se a maturação de 1200 a 1250°C . Para menores temperaturas de queima da peça esmaltada, como na porcelana de ossos e algumas louças finas, aumenta-se ainda mais o teor de fundentes (fritas) e podem ser utilizados outros fundentes, por exemplo, o Li_2O .

Como o esmalte é transparente, é pré-requisito a alta qualidade do corpo – esse deve ter máxima alvura para revelar de forma bem nítida a arte decorativa e a intensidade de suas cores. Os métodos de decoração mais utilizados são sobesmalte e dentro-esmalte, de modo que o desenho decorativo fique protegido da abrasão e do ataque

químico, como já dito. Em esmaltes transparentes, são particularmente críticas as contaminações por óxidos de ferro advindas do processo, pois esses óxidos se concentram em pequenos pontos que se destacam facilmente na superfície da peça, em decorrência da coloração escura do Fe_2O_3 (ver Capítulo 9). Para se minimizar esse problema, é necessário instalar equipamentos de deferrização após a moagem, a mistura e/ou o transporte da suspensão (ver Capítulo 2).

7.7.2 Esmaltes opacos

A opacidade, como vimos, é produzida pela presença de cristais dispersos em um esmalte (Item 7.6.2.6). Esse efeito será maior, quanto maior for a diferença entre os índices de refração dos cristais e da fase vítrea. Similarmente, quanto mais finos forem os cristais (opacidade máxima para diâmetros de partículas de $0,2 \mu\text{m}$), maior será a superfície de dispersão e de reflexão da luz e, portanto, maior será a opacidade. O principal opacificante utilizado é o zircão ou zirconita (silicato de zircônio), o qual apresenta baixa solubilidade no esmalte fundido. Seu custo é relativamente baixo, mas aumenta de acordo com seu grau de finura (Eppler, 2005).

O principal objetivo do emprego de esmaltes opacos é esconder os defeitos do corpo, como a baixa alvura e as manchas coloridas. A maioria dos esmaltes opacos são brancos ou de cores claras, e sua coloração é obtida pela adição de pigmentos que ajudam a aumentar a opacidade.

7.7.3 Esmaltes acetinados e mates

A partir de um esmalte transparente, o incremento gradual da quantidade de cristais, os quais aumentam a dispersão da luz na matriz vítrea, transforma esse esmalte: primeiramente, em translúcido, depois, em opaco e, por último, do acetinado (semi-mate) ao mate (fosco). Nesses dois últimos, acetinado e mate, também é desejável um aspecto "aveludado" da superfície, o que é obtido pela presença de cristais bem finos e homoganeamente distribuídos.

Esmaltes mates de melhor qualidade são produzidos pela cristalização do silicato de zinco (willemita) e do silicato de cálcio (anortita). Alternativamente, a introdução de partículas insolúveis de feldspato, talco, entre outros, levam igualmente a um esmalte mate, mas de qualidade inferior aos primeiros. O aumento da quantidade de alumina em um esmalte de base, acima de determinado teor, diminui progressivamente o brilho até se obter um esmalte fosco (Eppler, 2005).

7.8 APLICAÇÃO DOS ESMALTES

A superfície da peça antes da aplicação do esmalte deve ser inspecionada com cuidado, pois deve estar livre de poeiras, óleos e quaisquer sujeiras que possam ser geradas na fábrica. Se a peça possuir riscos, poros ou trincas em considerável proporção, dificilmente vai ser "salva" pelo esmalte, sendo preferível a sua reciclagem antes da esmaltação. Quanto mais lisa e regular for a superfície, menor será o consumo de esmalte.

Os principais métodos de esmaltação utilizados são a imersão das peças no esmalte e a aplicação do esmalte por pulverização (pistola, aerógrafo, *spraying*), mas a passagem do item por um véu ou cortina de esmalte também alcança grande produtividade. Esses métodos são mostrados nas Figuras 7.16 a 7.18. Em todos três os casos, as características da suspensão são específicas ao modo de aplicação, ajustando-se a viscosidade da barbotina e a "força" de aderência à peça. A aderência do esmalte na peça depende da presença de ligantes/adesivos e da porosidade (capilaridade) do item. A esmaltação é automatizada nas grandes fábricas, mas pode ocorrer que parte da produção seja esmalçada manualmente.



Fonte: Sama, 2021

FIGURA 7.16 Processo de imersão no esmalte.



Fonte: Cerinnov, 2021.

FIGURA 7.17 Esmaltação por véu.



Fonte: Sama, 2021

FIGURA 7.18 Processo de pulverização do esmalte.

A aplicação do esmalte pode ser feita sobre a peça a verde, sobre a peça após a primeira queima em baixa temperatura (queima no forno biscoito – nome utilizado na produção de porcelana) ou na temperatura final de densificação do corpo (forno de sinterização). A imersão é feita para itens porosos e que tenham resistência suficiente ao manuseio e é muito eficiente para produtos que sofreram uma primeira queima em baixa temperatura. A pulverização é utilizada para itens a verde ou sinterizados. Nas peças a verde, a resistência antes da queima é dada pela plasticidade da argila, assim, alguns itens devem possuir maior espessura para suportar o manuseio; mas para itens finos, deve-se utilizar algum ligante orgânico. Para as peças sinterizadas, ou seja, após a primeira queima em temperatura elevada, a resistência é naturalmente alta. O processo a véu ou cortina (também denominado cascata, *waterfall*) é uma alternativa para produção de grandes volumes de produtos, como taças/canecas, travessas/tigelas, tampas e pratos (Figura 7.17). Em algumas indústrias, as peças grandes, canecas, xícaras, etc., podem ser esmaltadas por pulverização, e outros artigos são esmaltados por imersão.

A capacidade de produção de cada sistema pode ser vista na Tabela 7.8. A empresa Cerinnov notifica que os métodos referidos nessa tabela são utilizados para peças planas ou ocas (*flatware, holloware*).

TABELA 7.8 Capacidade de produção na esmaltação por imersão, cascata (véu) e pulverização.

Tipo de esmaltação	Peças/min	Observações
Imersão	10	Unidade robotizada. Peças porosas biscoitadas ou para monoqueima.
Cascata/cortina de esmalte	65	-
Pulverização automática	60	Peças vitrificadas.
Pulverização em máquina rotativa	10	Peças verdes ou biscoitadas. Permite esmaltação bicolor.

Fonte: www.cerinnov.com (2021).

A preparação do esmalte para aplicação apresenta características semelhantes nos diferentes métodos, mas, como dito, as propriedades reológicas são adequadas ao sistema de aplicação escolhido.

Para a pulverização, têm-se os seguintes parâmetros de ajuste/controle do processo:

- Viscosidade, densidade e tixotropia da barbotina de esmalte;
- Distribuição e tamanho de partícula do esmalte;
- Pressão de ar (da pistola), fluxo de ar, abertura da boquilha;
- Temperatura do corpo;
- Porosidade do corpo;
- Fluxo de alimentação do esmalte.

Para aplicação do esmalte por imersão ou a véu, os parâmetros que controlam o processo são:

- Viscosidade, densidade e tixotropia da barbotina de esmalte;
- Distribuição e tamanho de partícula do esmalte;
- Espessura da camada do esmalte;
- Tempo de imersão (processo de imersão) ou tempo de passagem pelo véu e/ou vazão do esmalte (processo por véu);
- Temperatura e porosidade do corpo.

Na esmaltação da peça a verde, é pré-requisito uma boa resistência mecânica para evitar possíveis danos à peça durante seu manuseio. Cuidado extra deve-se ter na produção de peças finas, normalmente mais frágeis. Fatores como a viscosidade da suspensão e a capacidade de absorção do item são fundamentais a uma boa aplicação.

A esmaltação do item queimado é facilitada pela maior resistência mecânica dos artefatos durante a aplicação do esmalte. Quanto maior a resistência, menor será o número de quebras, lascas, etc., tornando o manuseio dos itens na fábrica mais simples e alcançando-se maior produtividade.

A primeira queima em 800-1000°C tem a vantagem de manter certo grau de porosidade nos objetos (absorção de água ~25%), o que ajuda na absorção e penetração do esmalte, ao passo que a resistência é bem superior à do item a verde. Por outro lado, a queima em temperatura de máxima densificação, com posterior queima do esmalte em temperatura mais baixa, pode criar dificuldades à adesão do esmalte na peça, devido à porosidade virtualmente nula do item. Nessa técnica, a maior vantagem está na facilidade de decoração, permitindo uma maior variedade de cores em condições mais brandas de queima. É bom lembrar que a adesão do esmalte no corpo pode ser aumentada utilizando-se aditivos colantes (carboximetilcelulose). Para itens de baixa porosidade – absorção de água < 0,5% – é utilizada principalmente a esmaltação por pulverização, pois a baixa capilaridade dificulta muito a aplicação por imersão, já que o esmalte tende a escorrer demasiadamente na peça.

Os aditivos podem desempenhar inúmeras funções em um esmalte: aumentar a resistência mecânica, impedir a sedimentação e a segregação dos constituintes, aumentar a molhagem da peça (para esmalte de baixo teor de

água) e reduzir o tempo de absorção e de secagem (Hermann, 1989).

Em alguns casos, após a aplicação do esmalte (incolor ou colorido) e a queima, o produto está pronto para a comercialização. Entretanto, na maioria das vezes, a peça passa por uma etapa de decoração para desenvolver diversos padrões de ornamentação, por exemplo, pela aplicação de um decalque ou por pulverização decorativa. Nesse caso, o esmalte pode ser aplicado antes ou após a decoração. A Figura 7.19 ilustra as diferentes rotas de produção e, correspondentemente, a aplicação do esmalte em diferentes momentos do processamento.

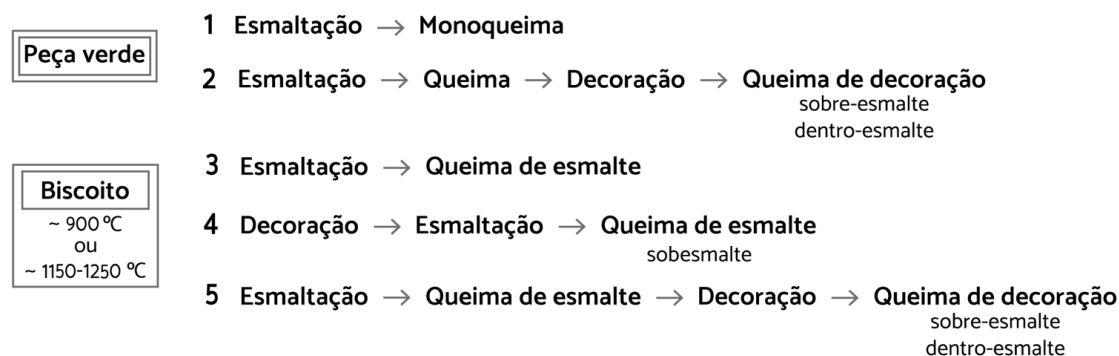


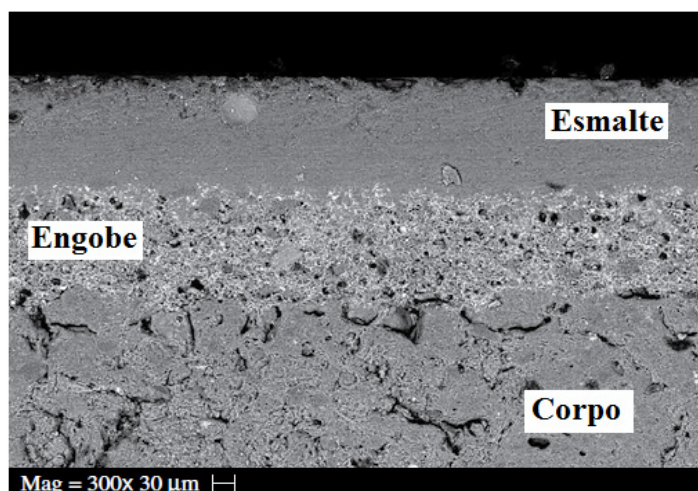
FIGURA 7.19 Esmaltação e queima do esmalte em diferentes etapas do processamento. Peças a verde e peças biscoitadas (primeira queima a ~900°C ou ~1200°C).

Na Figura 7.19, observa-se que a rota mais tradicional de produção de louças é a rota 5, com a queima da peça (biscoitagem do corpo), queima da peça esmaltada (chamada queima de esmalte) e a queima da peça decorada (terceira queima ou queima de decoração). Objetivando-se a redução de custo de combustível e do tempo de produção, essa rota tradicional foi sendo modificada, chegando-se a uma única queima (monoqueima) ou a duas queimas. Determinados produtos decorados por filetagem a ouro tem na sua linha de produção mais uma queima, após essa etapa de filetagem, a qual exige posterior polimento para aumentar o brilho do adorno de ouro. Nesse caso, a decoração em ouro necessita ficar na superfície (decoração sobre-esmalte), pois do contrário (na decoração dentro-esmalte), seria impossível o polimento, de modo que o ouro ficaria com um aspecto fosco e pouco aprazível.

Um dos grandes problemas que a indústria de cerâmica de mesa enfrentou há algumas décadas foi o elevado desgaste dos produtos a partir da popularização da lavagem em máquina (lava-louça), o que enfraquecia e mesmo apagava as cores (a decoração sobre-esmalte predominava). Uma alternativa foi, após a decoração da peça esmaltada, a aplicação de uma fina camada protetiva de esmalte. Isso exigia uma nova queima, o que tornava essa solução economicamente pouco atrativa. O aprimoramento da técnica de decoração sobesmalte e dentro-esmalte, com o aperfeiçoamento da qualidade das cores, contribuiu para obsolescência dessa "quarta" queima.

7.9 ENGOBES

O engobe é constituído de matérias-primas selecionadas que formam uma fina camada (~0,2 mm), a qual serve de interface entre o corpo e o esmalte (Figura 7.20). É uma forma de esconder as imperfeições do corpo, o qual pode ser produzido com materiais menos nobres e de menor custo, sem afetar a qualidade do produto. Esse sistema é bastante utilizado na produção de revestimentos.



Fonte: dos Santos, 2007.

FIGURA 7.20 Microestrutura em MEV mostrando esmalte, engobe e corpo.

Na indústria de louças, os engobes são utilizados por algumas fábricas de faianças e de grês. Os engobes são formados por matérias-primas similares às utilizadas na formulação do corpo (argila, caulim, feldspato e quartzo) e do esmalte (fundentes e pigmentos), mas não chegam a fundir como o esmalte, comportando-se mais como o corpo na queima, ou seja, sinterizando. São aplicados da mesma forma que os esmaltes. Suas funções são basicamente técnicas, como na indústria de revestimentos:

- Cobertura do corpo propiciando uma aparência homogênea e branca;
- Preencher as irregularidades e a rugosidade da superfície, deixando-a mais lisa e impermeável;
- Auxiliar a ancoragem e acoplamento do esmalte.

Uma vantagem adicional no uso de engobes é encontrada na decoração “coloração do corpo”, já que a quantidade de pigmento empregada para obter cor no engobe é bem menor do que a utilizada na técnica de coloração de todo o corpo. Isso representa uma economia significativa, dado o custo elevado dos pigmentos. Uma outra questão é a facilidade de obtenção de argilas mais plásticas para compor a formulação do corpo, sem restrição de cor, já que argilas plásticas geralmente são mais impuras devido à presença de óxidos colorantes.

Diante de todas essas vantagens, o leitor pode ter ficado com a seguinte dúvida: por que não usar engobe em todos os tipos de louças?

Primeiramente, seria impossível obter louças translúcidas, como as porcelanas, utilizando o engobe (necessariamente opaco, para “esconder” o corpo). De um modo geral, seria difícil a produção de louças finas de aspecto “delicado”, o que se consegue por meio de peças de baixa espessura, as quais, para serem feitas, requerem o uso de matérias-primas puras. Além da maior dificuldade de aplicação do engobe, é difícil a obtenção das mesmas propriedades físicas da louça sem engobe:

- A expansão térmica e a retração de queima teriam que ser adequadas ao corpo, ao esmalte e ao engobe. O coeficiente do corpo \geq coeficiente do engobe \geq coeficiente do esmalte;
- Um tempo/etapa de secagem do engobe possivelmente teria que ser acrescentado ao processo (quando o corpo é poroso, o esmalte pode ser aplicado logo após a aplicação do engobe);
- A aplicação em superfícies curvas e verticais a úmido de duas camadas (engobe e esmalte) em duas etapas, seja no corpo a verde ou no corpo queimado de absorção de água próxima a zero, em princípio, seria de mais difícil execução e, ao mesmo tempo, alguns locais poderiam ficar mais espessos e/ou o esmalte poderia escorrer na queima.

7.10 BIBLIOGRAFIA

1. American Society for Testing and Materials, ASTM C 162-80 – Definition of terms relating to glass and glass products, 1983.
2. Callister, W.D., Rethwish, D.G., Ciência e engenharia de materiais, 9a Edição, LTCRio de Janeiro, 2018.
3. Coelho, J.L., Lengler, H.C.M., Bragança, S. R., Uso de resíduo do beneficiamento de um pegmatito com albita e espodumênio no desenvolvimento de fritas e esmaltes cerâmicos *Cerâmica*, 62 (2016) 15-20.
4. Coelho, J.L., Utilização do resíduo de beneficiamento mineral de uma rocha com espodumênio no desenvolvimento de fritas e esmaltes cerâmicos, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – UFRGS (2014).
5. Eppler, R.A., Obstler, M., Understanding glazes, The American Ceramic Society, Ohio, 2005.
6. Eppler, R.A., Gill, L.D., Glazes and enamels, Engineered Materials Handbook, v. 4: Ceramics and Glasses, ASM International, 1991.
7. Gales, F., Vitreous china, Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1987.
8. Haber, R.A., Wilfinger, K.R., McCauley, R.A., Stains and colouring agents, Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1985.
9. Herrmann, R., Slip casting in practice, Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1989.
10. Leinz, V., do Amaral, S.E., Geologia geral, Editora Nacional, São Paulo, 2003.
11. Mattes, W.E., Vidriados cerâmicos, Omega, Barcelona, 1990.
12. Navarro, J. M.F., El vidrio, C.S.I.C., Madrid, 1991.
13. Norton, F.H., Fine ceramics technology and applications, Mc Graw-Hill inc., Malabar, 1987.
14. Rado, P., An introduction of technology of pottery, Pergamon Press, 2nd ed., Oxford, 1988.
15. Setz, L.F.G., da Silva, A.C., O processamento cerâmico sem mistério, Ed. E. Blucher, São Paulo, 2019.
16. Shackelford, J.F, Introduction to materials science for engineers, 6 ed., Prentice Hall, Saddle River, 2005.
17. Stefanov, S., Ceramic glazes and frits, Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1985.
18. Van Vlack, L., Propriedades dos materiais cerâmicos, Blücher, 1973.

7.11 BIBLIOGRAFIA NA WEB

1. CERINNOV. Website: www.cerinnov.com. Acessado em 2021.
2. SAMA. Website: www.sama-online.com. Acessado em 2021.
3. SAINT-GOBAIN. Website: www.saint-gobain-glass.com. Acessado em 2019.

Agradecimentos pela permissão de uso de imagens

Grupo Sacmi (Sacmi, Sama, Riedhammer), Grupo Cerinnov.

CAPÍTULO 8

DECORAÇÃO

S. R. Bragança, com a colaboração de R.T. da Cruz.

<https://doi.org/10.29327/564493.1-8>

8.1 DECORAÇÃO: IMPORTÂNCIA E ASPECTOS GERAIS

A decoração é a etapa mais importante para o sucesso comercial da cerâmica de mesa, pois define o apelo estético de um produto. Ela é realizada principalmente pela aplicação das cores em diferentes padrões, definindo o desenho ou a pintura sobre o esmalte – flores, paisagens, formas geométricas, entre outros –, ou em uma infinidade de motivos, como adornos infantis, natalinos, etc. A beleza e a perfeição dos detalhes na decoração chamam a atenção da qualidade da louça de mesa, a qual encanta a humanidade por séculos.

Quanto maior for a alvura e melhor for a qualidade da superfície do corpo, melhor será a definição da arte decorativa e maior será a intensidade das cores. Esses dois aspectos – definição da arte e intensidade das cores – se destacam nas louças finas e nas porcelanas, alcançando uma graça e delicadeza que são únicas a essas classes de louças. Pode-se dizer, em outras palavras, que o corpo cumpre o papel de substrato para a decoração. Em alternativa, a beleza do corpo também pode ser o atrativo principal, de modo que a qualidade do artigo seja destacada por um esmalte transparente e brilhoso, sem qualquer ornamento. Pode-se ainda optar por um *design* diferenciado, em um formato mais aprimorado do que o do tradicional prato redondo – por exemplo, um prato quadrado, o qual já encontrou sucesso no mercado.

Para produtos que miram um mercado diferenciado, a decoração ainda pode conter a aplicação de camadas metálicas (filetagem em ouro, prata e/ou platina). Outra opção para se aprimorar a decoração de louças é a utilização de um relevo no corpo, o qual é obtido a partir de moldes esculpido – de prensagem, colagem ou torneamento (*roller head*) – para diversos produtos, como pratos, travessas, etc. A Figura 8.1 ilustra esses dois tipos de decoração.

Segundo Eppler e Obstler (2005), existem cinco modos de se aplicar a cor em um produto cerâmico esmaltado: no corpo, em um engobe, sobre o esmalte, no esmalte e sob o esmalte.



FIGURA 8.1 A) Porcelana fina decorada com filete de ouro. B) Porcelana com decoração em relevo. C) Porcelana fina decorada com platina.

A coloração do corpo é bastante conhecida nos pisos porcelanatos, mas é pouco utilizada em cerâmicas de mesa. O mesmo pode ser dito sobre a utilização de uma fina camada colorida sobre o corpo, chamada de engobe (ver Capítulo 7, Item 7.9).

A coloração do esmalte, como visto no Capítulo 7 (Item 7.6.3), é feita principalmente por três métodos: I) por um metal ou óxido metálico (de ferro, cobalto, níquel, etc.) que se dissolve no esmalte no estado líquido (como um "vidro em fusão"); II) por um precipitado (titânia, zircônia); III) por uma fase dispersa – geralmente óxidos complexos (como espinélio, silicato), denominados pigmentos. O primeiro método é bastante complicado devido à dificuldade de obtenção da pureza da cor, sendo mais utilizado em pequena produção, como para obter o azul cobalto. O segundo método é amplamente utilizado para a opacificação de coloração branca. Por último, os pigmentos são os agentes colorantes mais empregados, pois apresentam a vantagem de serem termicamente mais estáveis, podendo ser utilizado mais de um pigmento com diferentes funções (corante, mordente, etc.) (Eppler, 2005). A aplicação por pigmentos permite a decoração sobre-esmalte, dentro-esmalte e sobesmalte. No jargão utilizado na indústria, a decoração dentro-esmalte é chamada de "baixo esmalte", mas é um termo que pode facilmente ser confundido com a aplicação sobesmalte.

É importante que a decoração seja resistente e estável nas condições de queima. Temperaturas altas são mais agressivas à decoração. Por outro lado, ciclos de queima rápida são menos agressivos à decoração. Em geral, a oferta de cores diminui para a queima em elevadas temperaturas, o que restringe a paleta de cores para a porcelana dura (Rado, 1988). Mais recentemente, no entanto, as empresas têm oferecido ao mercado uma maior diversidade de cores para as louças, mesmo para aquelas submetidas a temperaturas de queima mais altas. Outro fator a ser considerado é a atmosfera de queima. Por exemplo, o óxido de cobre, quando queimado em condições oxidantes, desenvolve coloração esverdeada no esmalte. Porém, na queima e resfriamento controlados em condições redutoras, ele se estabiliza na forma metálica coloidal e desenvolve a cor vermelha (Schüller, 1979).

A coloração sobre-esmalte (*on-glaze*) é aplicada em peças esmaltadas e queimadas, sendo fixada em uma segunda (ou terceira) queima, a qual é chamada de queima de decoração e normalmente ocorre a temperaturas baixas, de 600 a 850°C. Como mencionado anteriormente, baixas temperaturas facilitam a coloração, mas, em contrapartida, as cores sobre-esmalte não são muito resistentes à lavagem por máquina (Eppler, 2005).

Quando o pigmento penetra no esmalte ou está disperso no próprio esmalte, na denominada decoração dentro-esmalte (*in-glaze*), maiores resistências são propiciadas à decoração. Não obstante, esse tipo de decoração é realizada em temperaturas mais altas, de maneira que o esmalte comece a fundir – são temperaturas bem superiores à da tradicional queima sobre-esmalte. Com a tendência de se utilizar cada vez mais ciclos rápidos de queima, deve prevalecer esse tipo de decoração, com pigmentos misturados diretamente na composição (dentro) do esmalte. O tempo de processo tem que ser curto para não decompor/dissolver o pigmento, de modo que ele fique protegido na estrutura vítrea. Em monoqueima, os esmaltes são aplicados sobre o corpo cru. Já na biqueima, são aplicados após a queima de biscuitagem. Em ambos os casos, a estrutura do óxido corante não é alterada em um rápido ciclo de queima. Isso também permite o uso de uma ampla variedade de cores.

A decoração sobesmalte (*under-glaze*) é realizada no corpo poroso queimado em baixa temperatura (primeira queima de biscuitagem) ou a verde. Utiliza-se, por exemplo, a aplicação de um decalque. Após, aplica-se um esmalte transparente, na forma usual, e o item sofre então nova queima. Esse tipo de decoração confere a maior resistência à própria decoração frente às condições de queima e também durante o uso da peça.

A decoração da cerâmica de mesa com metais preciosos, como ouro, prata e platina, os quais são estáveis na queima, é feita aplicando-se, sobre o esmalte consolidado, uma suspensão em óleo com pequena quantidade de fundente e aditivos apropriados. Nesse processo, geralmente uma terceira (ou quarta) queima é realizada a ~850°C, conseguindo-se a união da camada de metal, de aspecto fosco, a qual deve ser polida. A adesão do metal pode ser aumentada, atacando-se o esmalte com ácido fluorídrico antes de se aplicar o metal precioso (Schüller, 1979), técnica que caiu em desuso com o aprimoramento de aditivos colantes.

A decoração de uma louça vai depender muito do tipo de produto e de seu valor agregado. Muitas vezes, a decoração final determina uma terceira queima, bem como a pintura manual de cada peça e a utilização de metais

preciosos. Como mencionado anteriormente, os principais meios de ornamentação de uma louça são: coloração do esmalte (uma cor); decoração (desenho e pinturas com uma, duas ou várias cores) sobre-esmalte, dentro-esmalte e sobesmalte; aplicação de camadas de metais; e decoração por um relevo.

A escolha do método de decoração depende de uma série de fatores: número de cores, definição e precisão dos tons e contornos, tamanho e padrão da decoração, formato e tamanho das peças, entre outros. Pode-se encontrar a aplicação manual, mecanizada ou automatizada e, até mesmo, a mista em uma mesma fábrica. Os principais modos de aplicação – pintura (manual e artística), filetagem, pulverização, decalcomania, serigrafia (por diferentes meios), decoração digital e estampagem – são descritos a seguir.

8.2 PINTURA (MANUAL E ARTÍSTICA)

Algumas fábricas pequenas buscam a produção de artigos exclusivos, podendo ser utilizada a pintura manual como o único método de decoração. Determinadas linhas de produção, em indústrias de médio e grande porte, podem também utilizar essa técnica. Em ambos os casos, técnicos bastante habilidosos podem fazer tanto a filetagem quanto um desenho completo à mão livre. Ligantes são adicionados ao esmalte para se otimizar a adesão à peça.

8.3 FILETAGEM

É tipicamente usada para decorar as bordas de peças circulares ou ovaladas por meio da aplicação de filetes (linhas finas) ou bandas (linhas mais largas). Originalmente, era feita de forma manual por um pincel em uma peça girando sobre um eixo rotativo ou torno (Figura 8.2). Atualmente pode-se utilizar um método totalmente automatizado em grandes indústrias (Figura 8.3), chegando-se a uma grande velocidade de aplicação, conforme o padrão da decoração. A suspensão de aplicação é preparada com pequena quantidade de um fundente e o pigmento, em geral, em meio orgânico com um agente adesivo (resina termoplástica, ou, até mesmo, outras misturas fundíveis a quente, dependendo da velocidade de aplicação), o que é válido também para a filetagem com metais preciosos. A espessura de aplicação pode ser bem fina ou chegar a ~0,6 cm, com até quatro linhas/bandas de aplicação simultânea (Sama, 2021).



FIGURA 8.2 Filetagem manual de peças cerâmicas.



Fonte: Cerinnov, 2021.

FIGURA 8.3 Máquina automática de filetagem.

8.4 PULVERIZAÇÃO

A pulverização é muito utilizada na aplicação de esmalte colorido (Figura 8.4) e pode ser usada na decoração, permitindo inclusive a aplicação de bandas de alta definição, recobrendo toda a borda de um prato. Desenhos mais elaborados podem ser feitos pela técnica de máscara (recobrendo as partes que não devem receber o jato), mas esse método se torna caro, pois requer várias etapas de operação. Inicialmente, a pulverização era aplicada manualmente (pistola ou aerógrafo). Com o tempo, evoluiu para aplicação automática de poucas cores, alcançando hoje uma variedade de cores e desenhos por meio computadorizado.

**FIGURA 8.4** Aplicação manual de esmalte colorido por pistola.

8.5 DECALCOMANIA

O decalque cerâmico é um sistema de transferência usado para aplicar imagens ou desenhos pré-impresos em cerâmica de mesa. Como pode ser visto na Figura 8.5, o decalque, após ser removido do papel suporte, deve ser colocado por pessoa habilitada. O setor de decoração manual, normalmente, é o que tem maior número de funcionários em uma empresa cerâmica. A decalcomania é o método mais empregado em decoração cerâmica, dominando principalmente o uso em louças finas, devido à qualidade da decoração final. Embora a aplicação possa ser automatizada, é amplamente empregado o processo manual que, com técnicos habilitados, gera um baixo número de defeitos. Exceções ocorrem nos casos em que o decalque fica desalinhado, por exemplo, em desarmonia com a borda da peça.

A utilização do *transfer*, ou decalque, propicia uma aplicação bastante fácil (ver “giro na fábrica da Schmidt”, Capítulo 1). Antigamente, aplicava-se um adesivo antes da colocação da decoração. Hoje em dia, basta remover o papel suporte e condicionar o decalque (previamente amolecido após breve repouso em água morna) na parte desejada da peça, mesmo que ela seja arredondada, pois o decalque é flexível (Figura 8.5D). Normalmente, utiliza-se um artefato de borracha de silicone para melhorar a adesão, alisar a superfície e eliminar eventuais bolhas (Figuras 8.5 B a D). Importante destacar que a superfície da peça deve estar limpa e desengordurada.

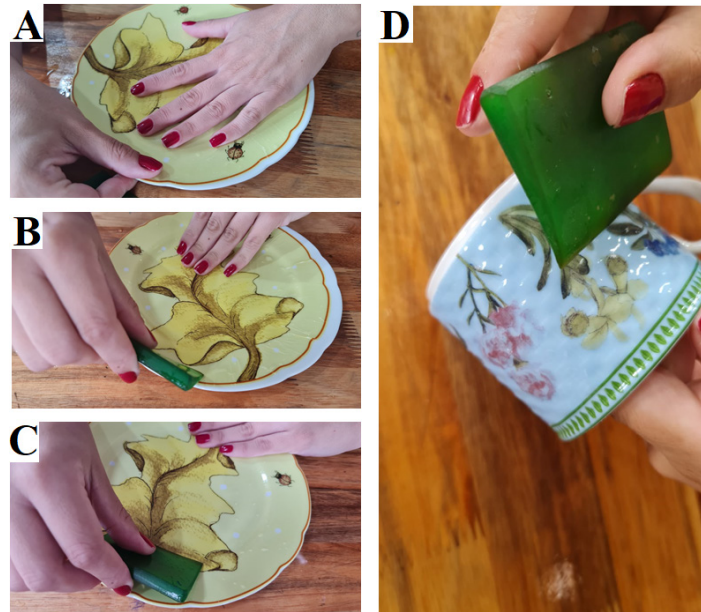


FIGURA 8.5 Aplicação manual de decalque em uma peça cerâmica.

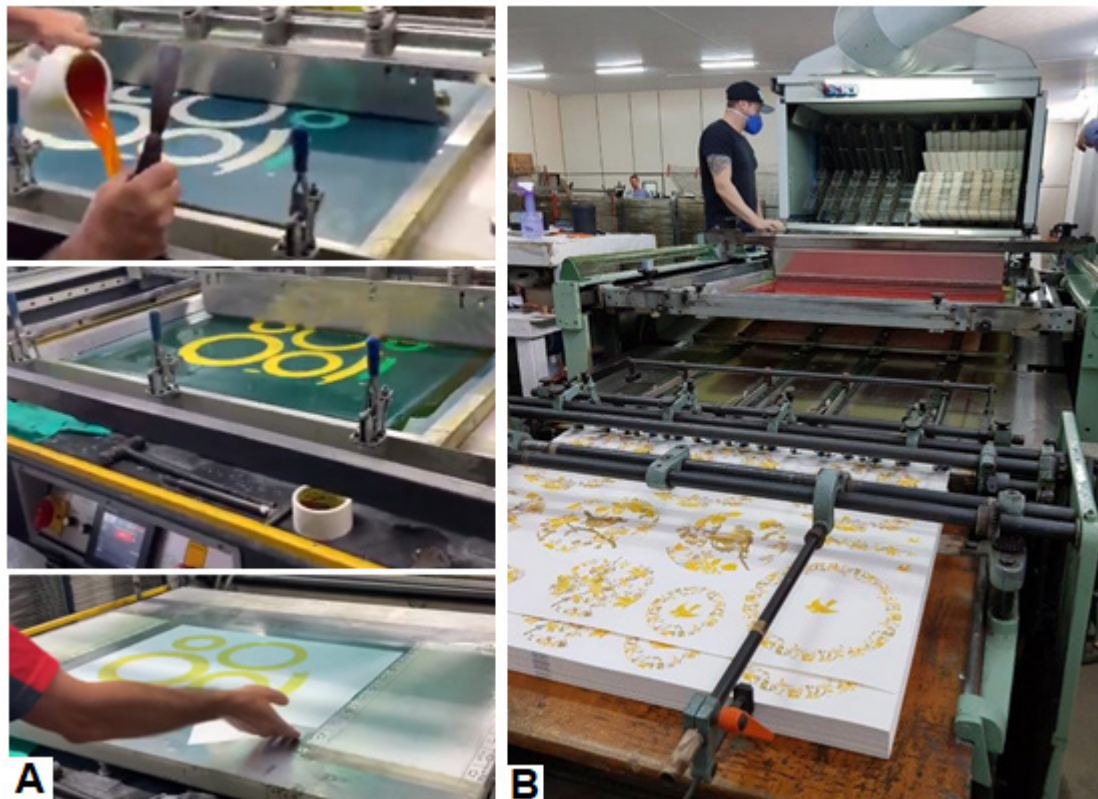
A decalcomania é muito empregada na louça de mesa como forma de obter uma decoração multicolorida e, até mesmo, efeitos de meios-tons. Tradicionalmente utilizada para queima sobre-esmalte, pode ser também usada na queima dentro-esmalte e, inclusive, aplicada diretamente na peça biscoitada, na decoração sobesmalte, para queima em temperaturas elevadas, superiores a 1200°C.

A manufatura do decalque é realizada por empresas especializadas que fornecem a tipologia desejada. O custo pode ser relativamente elevado, sobretudo para cores intensas, que demandam quantidade elevada de pigmento, e para decorações multicoloridas.

A impressão dos decalques cerâmicos é tradicionalmente realizada por meio da técnica de serigrafia com utilização de fotolitos para gravação das telas serigráficas. No entanto, o processo de gravação digital das telas serigráficas está se tornando cada vez mais importante, e a tendência é o desaparecimento natural dos fotolitos.

Somente após as telas estarem gravadas é que começa a impressão dos decalques com tinta e papel apropriados para a sua confecção. Após a impressão e a secagem, o decalque é finalizado com colódio (verniz), o qual é um tipo de resina que será responsável pela proteção da impressão do desenho durante a remoção do papel e a adesão na peça. Assim, um decalque compreende tipicamente de três camadas: cor (camada com o desenho decorativo), colódio (camada protetora transparente) e papel de suporte no qual o desenho é impresso por serigrafia.

A Figura 8.6 mostra a imagem do decalque sendo impresso por meio da técnica de serigrafia. Normalmente, uma folha de decalque cerâmico no tamanho 60 × 80 cm tem uma distribuição de 10 decalques.



Fonte: Cortesia da Porcelana Monte Verde.

FIGURA 8.6 A) Aplicação do colódio e confecção de uma folha de decalques (ver “Giro na fábrica da Schmidt”, Capítulo 1). B) Máquina de grande produção de decalques cerâmicos.

As máquinas de impressão serigráfica de última geração para produção de decalques cerâmicos são do tipo cilíndrico, sendo a SPS Technoscreen (2021) e a Sakurai (Raymond and Co, 2021) empresas de referência mundial para esses equipamentos. A SPS Technoscreen anuncia uma evolução na velocidade de impressão e uma redução do tempo de secagem do papel decalque com o desenvolvimento de máquinas de impressão e secagem de última geração (SPS Technoscreen, 2021).

O processo de gravação tem evoluído muito nos últimos anos. A tendência atual é a predominância de um sistema digital com impressão direta na folha de decalque ou diretamente na peça (ver Item 8.7). No entanto, o sistema digital é mais recente, e o processo com gravação de tela serigráfica é o muito utilizado atualmente na fabricação de decalques cerâmicos de alta qualidade.

Na queima, é eliminado o verniz/colódio (substrato polimérico) utilizado para a fixação do esmalte, sem ficar nenhum resíduo. O excesso de temperatura na queima da louça pode deixar o esmalte (e decoração) muito fino. A falta de temperatura, por sua vez, deixará a decoração com baixa resistência ao uso. As Figuras 8.7 e 8.8 mostram, respectivamente, a distribuição dos decalques na folha de impressão e o aspecto da porcelana decorada após a queima.



Fonte: Cortesia da Porcelana Monte Verde.

FIGURA 8.7 Decalques cerâmicos impressos.

Fonte: Cortesia da Porcelana Monte Verde.

FIGURA 8.8 Aspecto da porcelana decorada com aplicação do decalque mostrado na Figura 8.7.

Previamente ao desenvolvimento das decorações, testes são realizados com tintas que farão parte da composição das decorações. Esses testes têm como objetivo avaliar a estabilidade, a tonalidade, a textura, o brilho e a intensidade das cores em função da temperatura de queima da peça decorada. A Figura 8.9 apresenta um teste típico para avaliação da qualidade das cores empregadas na fabricação dos decalques. A Figura 8.10 mostra uma louça finamente decorada.



Fonte: Cortesia da Porcelana Monte Verde.

FIGURA 8.9 Teste de tonalidade de cores.



Fonte: Cortesia da Porcelana Monte Verde.

FIGURA 8.10 Detalhe de louça de mesa decorada com decalque branco de rendas e borda filetada em ouro. Fonte: Cortesia da Porcelana Monte Verde.

Existem dois tipos de decalques. O primeiro tem remoção do papel suporte em água e é mais indicado para decoração manual. O segundo tipo tem remoção do papel por calor. Ele utiliza um papel especial (“cera de parafina”) e permite a transferência a um grande número de peças em pouco tempo. A aplicação desse segundo tipo de decalque, contudo, depende de equipamentos sofisticados, de modo que sua utilização é realizada tipicamente em grandes empresas. Em razão das características do papel de decalque, o processo de transferência térmica do decalque não é indicado para decorações dentro-esmalte (*inglaze*) em porcelana, pois a parafina reage com o esmalte da peça em altas temperaturas, causando defeitos superficiais na peça decorada.

8.5.1 Transferência térmica de decalque

Esse sistema de decoração transfere o decalque automaticamente para a peça cerâmica. Tem capacidade de decorar peças planas e complexas, até mesmo ocas, em superfícies vitrificadas ou porosas, e permite a decoração de superfícies irregulares e não uniformes, cuja decoração manual demandaria muito tempo.

O decalque pode ser aplicado em peças planas (Figura 8.11A), mas existem também máquinas para aplicação em 360° para peças ocas (Figura 8.11B). O primeiro processo é parecido com a tampografia (item 8.6.1), já que usa um estampo deformável de silicone que, em um primeiro momento, é aquecido sobre uma placa metálica e, após, é pressionado sobre o decalque de modo a aderi-lo e transferi-lo para a peça (fria). No caso de peças ocas, não é utilizado um tampão, mas um rolo de silicone aquecido que remove o decalque do papel suporte e o transfere para o item (por exemplo, uma caneca) em rotação.

A transferência térmica de decalque é comumente utilizada para queima de decoração em temperaturas bai-

xas (sobre-esmalte). Não é indicado para decorações dentro-esmalte, a menos que pigmentos especiais tenham sido desenvolvidos, pois o decalque reagiria com o esmalte da peça, possivelmente gerando furos na superfície da peça.

Para cada artigo é necessário o correspondente tampão de silicone. Assim, essa tecnologia depende do desenvolvimento/fabricação de tampões de acordo com o diâmetro de cada peça. Diferentemente do decalque convencional (usado em água), o decalque para transferência térmica é produzido em um “papel” (filme) especial de parafina. Quando os decalques são aplicados nas peças, nenhuma outra operação é necessária, e elas podem ser queimadas diretamente.

Um dos principais fabricantes de equipamentos para esse tipo de decoração, a empresa Cerinnov (2021), descreve a utilização da máquina de aplicação de decalque por transferência térmica (Figura 8.11), destacando suas vantagens:

- Alta precisão;
- Decoração em formas complexas;
- Múltiplas aplicações em um artigo;
- Produção de 8-10 peças/min/tampão (peças planas);
- Produção máxima de 20 peças/min (peças ocas).

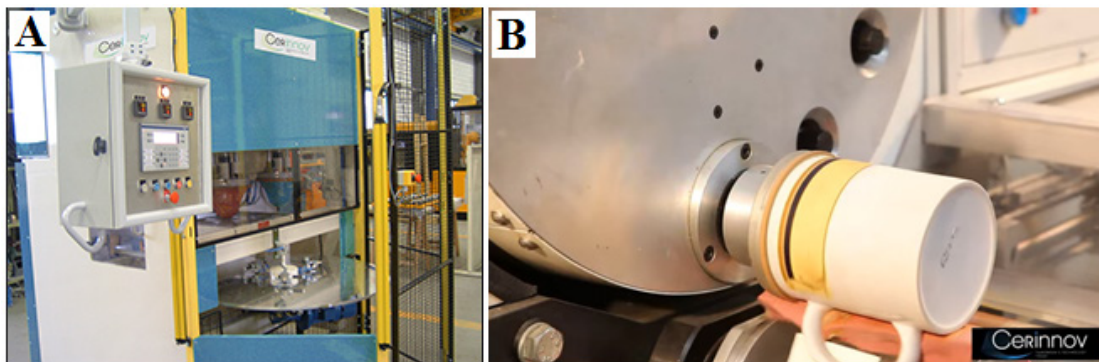


FIGURA 8.11 Máquina de aplicação de decalque por transferência térmica. A) Convencional (tampão de silicone). B) Decoração em 360°.

8.6 SERIGRAFIA

Esse método de decoração, conhecido pelo uso em tecido têxtil, começou sendo aplicado manualmente em peças cerâmicas em grandes volumes de produção há algumas décadas. Basicamente, consistia da passagem, com o uso de espátula de borracha, do veículo serigráfico por um estêncil (uma tela perfurada feita de fibra sintética ou de metal), depositando-se assim a tinta na peça cerâmica. Alternativamente, utilizava-se a impressão com o veículo serigráfico depositado nas protuberâncias ou ranhuras de uma tela ou rolo de silicone, que eram comprimidos sobre a peça. Ressalva-se que, em meados do século XVIII, utilizava-se também uma técnica de impressão a qual era chamada *offset* em que um desenho era esculpido em uma tela de cobre, sendo essa preenchida pela tinta cerâmica. Em seguida, por meio da compressão dessa tela de cobre, imprimia-se o desenho em um tecido de papel, o qual era condicionado à peça, e, esfregando-se por cima do papel, transferia-se o desenho. Isso conferia notável precisão às gravuras da época (Rado, 1988).

As tintas serigráficas são compostas de pigmentos e aditivos – adesivos, fixadores, agentes suspensivos, etc. – em misturas em água ou solvente orgânico (geralmente uma dispersão e/ou solubilização dos componentes sólidos) que devem cumprir alguns requisitos básicos, tais como: baixa tensão superficial, baixa viscosidade, boa capacidade de adesão, secagem rápida e decomposição e volatilização completa antes da queima.

O processo tradicional serigráfico consiste na impressão em uma superfície qualquer pela passagem da tinta que fica depositada na trama de fios (tecido ou tela) e é forçada/comprimida por uma espátula contra a superfície. O tecido, que fica estruturado em um quadro ou disco (tela rotativa), é preparado do seguinte modo: o tecido recebe a emulsão com um composto sensível à luz ultravioleta; sobre o tecido é colocado o fotolito (película de acetado que contém o desenho decorativo a ser gravado); ocorre a "revelação" de modo que a exposição à luz UV fecha o tecido, tornando a emulsão insolúvel, com exceção dos pontos cobertos pelo fotolito; na lavagem a emulsão que não reagiu é removida; em uma etapa de "acabamento" os pontos que porventura (presença de sujeira) ficaram abertos fora da área do desenho são retocados e aplica-se uma camada protetora ("endurecedor de emulsão") para aumentar a resistência da tela (SRS, 2003).

Os processos serigráficos automatizados ocorrem de duas maneiras:

- Uma tela *offset* é usada para imprimir padrões em um substrato intermediário (decalque), o qual é coletado e transferido para a peça por uma almofada de borracha de silicone (tampão).
- O tampão de silicone adquire a decoração ao se deformar sobre uma placa gravada em aço ou polímero, transferindo a decoração diretamente para a peça (nenhum resíduo de tinta permanece no tampão). Detalhe do tampão pode ser observado na Figura 8.12. Esse sistema de decoração é conhecido na cerâmica de mesa como "tampografia".

8.6.1 Tampografia

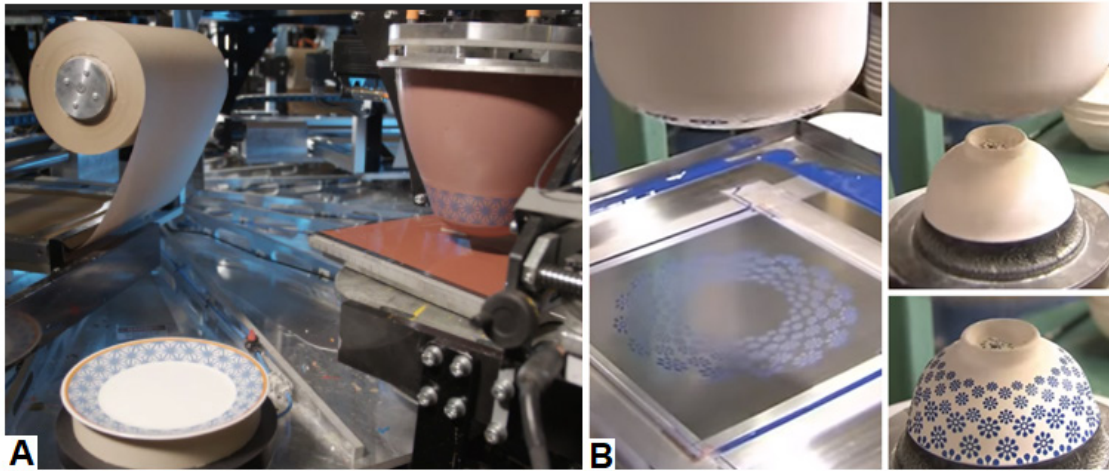
A máquina, apresentada na Figura 8.12, é projetada para fornecer repetitividade, velocidade e precisão no processo. A qualidade da decoração do produto acabado depende também de diversos itens específicos, como pigmentos, veículos, etc. Além disso, para que a transferência funcione de maneira ideal, a louça também não deve estar a uma temperatura superior a 25°C. Idealmente, as peças cerâmicas devem ser armazenadas no dia anterior para estarem na temperatura certa na decoração.



Fonte: Cerinnov, 2021.

FIGURA 8.12 Serigrafia automatizada (tampografia), mostrando o tampão de silicone.

Na tampografia, é utilizado o tampão de silicone, que atua como uma almofada capaz de aderir ("captar") a tinta de decoração da tela/matriz que contém a arte gráfica e transferi-la ao artigo (Figura 8.13). Como a cor é aplicada no artigo por um estampo de silicone facilmente moldável à parte decorada, o sistema de decoração é capaz de decorar superfícies irregulares – pratos de sopa, travessas, etc. – e planas. Entretanto, a boa execução do processo depende da ausência de ângulos e superfícies de transição, que podem impedir a remoção de ar entre o estampo e a peça, o que resultaria em falhas de impressão.



Fonte: "Diversos vídeos sobre equipamentos e o processamento" (Capítulo 1, Bibliografia, YouTube).

FIGURA 8.13 Tamponografia. Captação da gravura decorativa da tela e aplicação em peça plana (A) e peça oca (B).

Um dos principais fabricantes de equipamentos de decoração, a empresa Cerinnov (2021), descreve a utilização da tampografia para peças esmaltadas ou biscuitadas, com o uso de uma a oito cores, em tintas a frio ou a quente (termoplásticas), garantindo elevada definição da decoração. A aplicação da cor é realizada por meio de uma almofada de silicone deformada e aquecida, de forma que desenhos adornados com cores diferentes são feitos passando-se a peça por diferentes tampões. Porém, esse processo não permite o uso para a impressão do estampo de silicone no biscoito da porcelana, pois as tintas termofusíveis se dissolveriam na fase vítrea fundida do esmalte na segunda queima em temperatura elevada.

8.7 DECORAÇÃO DIGITAL

A decoração digital utilizada nas fábricas de louças é um processo de impressão semelhante ao das impressoras de papel tipo jato de tinta. A decoração em uma peça cerâmica é feita por meio de uma foto ou desenho gerado em um computador, motivo pelo qual também recebe a denominação impressão fotocerâmica. Originalmente, foi desenvolvida para revestimentos cerâmicos, como o grês porcelanato, mas a qualidade das cores era inferior e a paleta de cores limitada quando comparadas às peças decoradas por outras técnicas. Isso acabou por gerar muitas críticas e certas descrenças que, ao longo do tempo, se revelaram infundadas. Muitas pesquisas foram realizadas nesse setor e, atualmente, segundo a Sicer (2021), um dos principais fabricantes mundiais de tintas pigmentadas, a qualidade da decoração evoluiu muito, produzindo artes decorativas com cores bem intensas. Isso é verdade para queimar peças decoradas por impressão direta até uma temperatura de $\sim 1200^{\circ}\text{C}$, sendo o desenvolvimento de uma ampla gama de cores com melhor saturação para temperaturas de $\sim 900^{\circ}\text{C}$. Todavia, na queima em maiores temperaturas, a aplicação por jato de tinta é ainda restrita.

A técnica digital é empregada de dois modos: para a impressão em papel a ser transferido para a peça (tipo decalque) e para a impressão direta na peça, dependendo de seu formato. Vale ressaltar que, para pequenas produções, existem no mercado impressoras via *transfer* de papel a custos baixos, possibilitando uma produção personalizada para restaurantes, bares e lojas.

Industrialmente, a impressão direta/indireta é realizada em peças verdes ou queimadas, em seis cores (vermelho, amarelo, verde, preto, azul claro e azul escuro), com padrão de alta definição. É também compatível com a técnica de decoração dentro-esmalte para queima entre 1050 e 1250°C (Sicer, 2021). Por outro lado, os preços de impressoras de alto padrão, bem como das tintas, podem ser considerados relativamente altos, motivo pelo qual deve demorar para cobrir toda a linha de produção, o que também acontece na indústria de revestimentos (Boschi, 2016). Porém, à medida que a técnica digital vai sendo aperfeiçoada, as outras técnicas vão se tornando caras e obsoletas.

Para se ter uma ideia de quão recente é a tecnologia de jato de tinta, a Projecta Engineering (2021) instalou a sua primeira impressora industrial de passagem única para decoração de pratos e outros formatos somente em 2016.

A Figura 8.14 mostra dois tipos de impressoras recomendados para louças, que permitem a decoração em peças verdes (porosas) e peças queimadas (impermeáveis). A "G-Plotter" é uma impressora de multipassagem, geralmente é usada para decalques porque a velocidade de produção é menor. "Evolve" é a impressora de passagem única para alcançar maior produtividade na impressão direta (Comunicação Projecta Engineering, 2021). Até ao momento, ambas utilizam 8 barras de impressão, resolução de 360 dpi e, do ponto de vista gráfico, com capacidade de imprimir até sete níveis de escala de cinza. As propriedades de impressão variam com o tipo e o modelo de cabeçote (Seiko ou Xaar). Com o cabeçote Xaar 200, a resolução nativa (eixo x) é 720 dpi, o tamanho de gota varia de 6 a 132 pico-litros e a cobertura até 52 ml/m² (62 g/m²; com densidade de tinta de 1200g/l) (Projecta Engineering, 2021).

As vantagens da tecnologia de impressão digital podem ser assim elencadas:

- Redução de custos operacionais e aumento do controle de produção;
- Simplificação do design e da personalização do produto;
- Possibilidade de produções reduzidas e capacidade de troca da arte de decoração sem parar a produção;
- Constância na qualidade da decoração e redução ou desaparecimento das provas industriais, sem a necessidade de demorados testes de misturas de tintas;
- Impressão sem contato, sem possibilidade de danificar o produto;
- Redução significativa da quantidade de tinta utilizada (quando comparada com técnicas tradicionais);
- Constante evolução da tecnologia com avanços na qualidade e na resolução das imagens impressas;
- Alta produtividade. A Kerajet (2021) divulga uma linha de produção de pratos com velocidade de correia transportadora de até 90 m/min ("dependendo do processo produtivo e da impressora"). A decoração para tigelas e canecas é de 15 peças/min.



Fonte: Projecta Engineering, 2021.

FIGURA 8.14 Impressoras jato de tinta.

Vale destacar que outra importante vantagem reside na facilidade do *design* de novos motivos decorativos. Os sistemas antigos de elaboração, desenvolvimento e prototipagem podem ser substituídos por processos totalmente digitais que fornecem uma simulação virtual e física do produto acabado (ACIMAC, 2017).

Alguns anos atrás, o sistema de impressão digital direta para cerâmica de mesa apresentava determinados fatores limitativos de seu uso, como a gama de cores, a definição das imagens, o formato das peças (somente peças planas) e a temperatura de queima (ver também o Item 1.3.2 no Capítulo 1). Esses problemas foram praticamente resolvidos, embora a opção de cores, o brilho e a intensidade de cor possam sempre ser aprimorados.

Rotineiramente são produzidos belos conjuntos de louças, na queima inferior a 1200°C, em que as peças planas são decoradas pelo sistema digital e, compondo o conjunto, as peças ocas são decoradas com um esmalte branco/colorido (Figura 8.15) ou podem ser decoradas por decalque. Em alguns casos, já que é uma tecnologia mais nova, são utilizados equipamentos que fazem digitalmente a decoração direta em canecas, tigelas, vasilhas, etc., mas ainda limitados a altura máxima de 21 cm e diâmetro de 8 a 25 cm (Kerajet, 2021). Outra empresa que domina a decoração em peças curvas e ocas é a Projecta Engineering (2021). Essa empresa tem a tecnologia e um sofisticado *know how* para imprimir em bandejas e canecas, até o momento, para peças com diâmetro de 35 cm e altura de 15 cm. Belas louças com decoração digital em peças planas e curvas são mostradas na Figura 8.16, em uma parceria entre a Kerajet e a Mesa Ceramics.



FIGURA 8.15 Conjunto de peças planas digitalmente decoradas e de peças ocas com esmalte decorativo.



Fonte: Cortesia da Mesa Ceramics de Portugal, 2022.

FIGURA 8.16 Decoração digital em peças planas e curvas.

No grês e na faiança, a impressão por jato de tinta é realizada na peça verde sob/sobre o esmalte cru, ocorrendo posteriormente a monoqueima ou, de outro modo, a impressão é feita sobre o esmalte queimado (após primeira queima), realizando-se uma segunda queima para fixação da decoração sobre ou dentro-esmalte, de acordo com a temperatura escolhida na segunda queima. Já na produção de utensílios de mesa em uma temperatura alta, acima de 1200°C, persiste ainda o problema da intensidade de cor (e/ou reduzida opção de cores) na decoração digital. Assim, para a porcelana dura, faz-se a impressão diretamente no esmalte queimado. Deve-se queimar o corpo esmaltado em alta temperatura para propiciar a qualidade diferenciada do corpo e do esmalte desse tipo de louça e, após resfriamento, imprimir no esmalte vitrificado. A peça decorada sofre outra queima, mas dessa vez em uma temperatura mais baixa para desenvolver bem as cores: 850 a 900°C, na decoração sobre-esmalte, e ~1200°C na decoração dentro-esmalte. Para algumas empresas, não há necessidade de usar nenhum primer antes da aplicação da tinta por impressora digital (Comunicação Projecta Engineering, 2021).

No Capítulo 1, vimos que os principais atrativos da decoração digital são a rapidez, a simplicidade operacional e a facilidade de criação e renovação do *design* decorativo (sem desperdício de telas, de tintas ou de outros materiais), o que tem feito essa arte decorativa ser cada vez mais utilizada na cerâmica de mesa. Embora hoje seu uso coexista com outras técnicas, é possível que futuramente suas limitações sejam superadas, tornando-se o único tipo de decoração utilizado dentro da fábrica. Isso significa uma grande simplificação do processo de decoração, sem necessidade de esmaltes decorativos, de métodos demorados, de diferentes tipos de equipamentos e muitas etapas de preparação/decoração. Em outras palavras, a plena utilização da tecnologia digital permitirá uma nova gestão operacional e uma otimização das linhas de esmaltação e de decoração, como vem acontecendo na produção de revestimentos (Bresciani, 2018). Por outro lado, essa é uma tecnologia importada e devido à complexidade da técnica (cabeçotes, tintas, etc.), a fábrica fica mais dependente de produtores estrangeiros – todo *know-how* de desenvolvimento de cores, padrões estéticos e domínios das técnicas convencionais de decoração, tende a ser perdido. Isso, inevitavelmente, ocorre a cada “salto” tecnológico. Porém, o que poderia ser evitado é a dependência total de importação dessa tecnologia, caso nosso país investisse mais em pesquisas.

8.7.1 Fundamentos da decoração digital

A Figura 8.17 apresenta de modo esquemático o sistema de impressão digital. Basicamente, esse processo consiste de um computador que passa as coordenadas da matriz de impressão de uma imagem digitalizada aos cabeçotes de impressão e coordena a liberação e projeção da tinta sobre a superfície da peça. Os cabeçotes de impressão são constituídos por centenas de bocais micrométricos e ficam dispostos em barras de impressão que estão conectadas aos reservatórios de tinta (Lot, 2016).

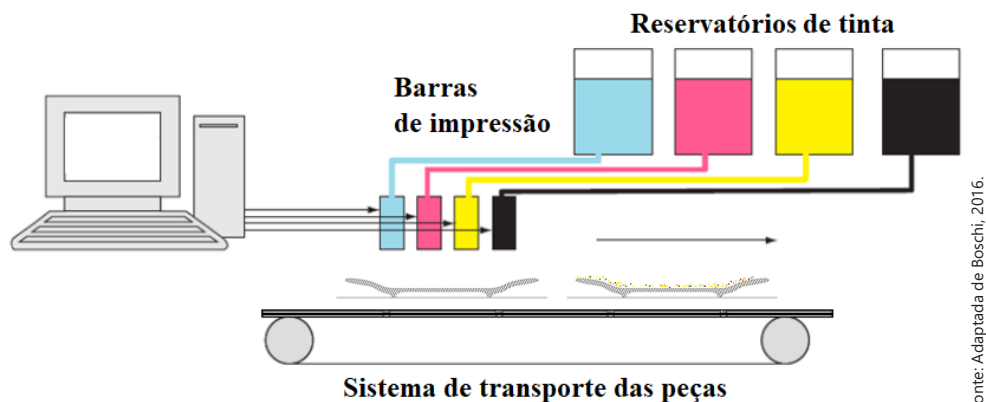
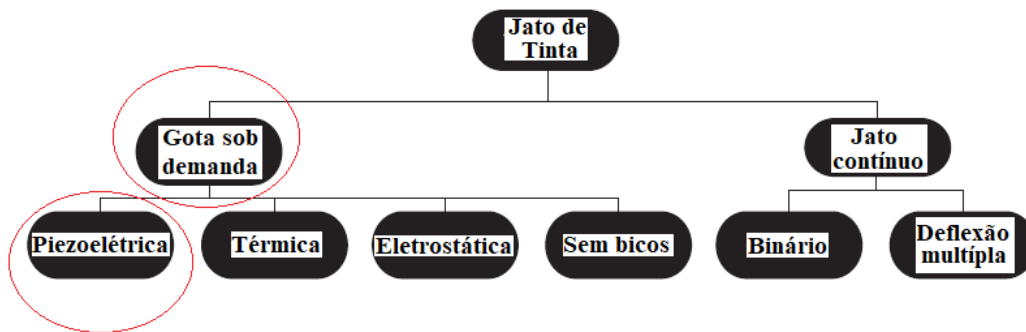


FIGURA 8.17 Decoração por jato de tinta.

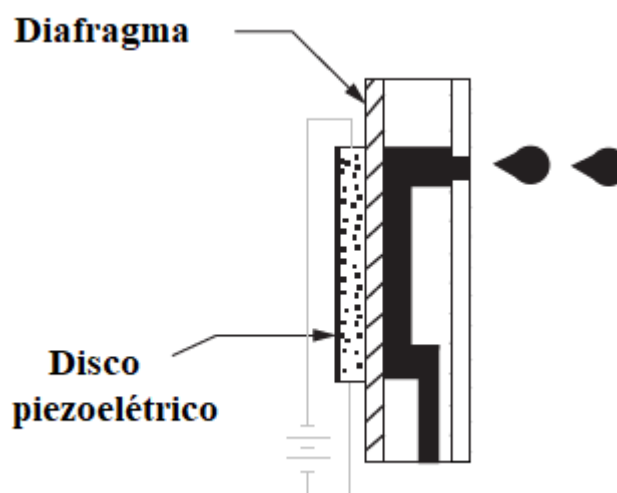


Fonte: Adaptada de Reig, 2012.

FIGURA 8.18 Tecnologias de formação da gota para impressão por jato de tinta. Assinalados os principais modos.

Diversas empresas desenvolveram diferentes sistemas de controle e projeção da tinta decorativa. Na Figura 8.18, são mostradas várias opções de funcionamento desse mecanismo, sendo assinaladas as tecnologias que se mostraram melhores e que hoje são utilizadas pelas principais empresas produtoras de máquinas de impressão. No método de jato de tinta "gota por demanda" (*drop on demand* – DOD), a gota é gerada de acordo com a necessidade de sua utilização. Esse método prevaleceu sobre o sistema contínuo por vários motivos: maior precisão, menor tamanho de gota, elevado número de gotas por polegada (dpi) e simplicidade (Reig, 2012).

Dentre as tecnologias DOD, o cabeçote piezoelétrico (Figura 8.19) dominou o mercado por apresentar melhor controle do tamanho de gota, maior rapidez e sem a necessidade de aquecimento da tinta. Como uma gota forma um ponto na imagem impressa, pode-se associar o número de gotas ao dpi (pontos por polegadas). Os materiais piezoelétricos são conhecidos principalmente por seu uso como transdutores entre energia elétrica e mecânica. Quando são comprimidos, geram um sinal elétrico que pode ser transformado, por exemplo, em um alarme sonoro e, ao ser aplicado um campo elétrico, podem expandir/retrair de acordo com a polaridade escolhida. Seus usos variam desde a indústria automotiva até computação e área de saúde (Callister, 2018). Em um cabeçote de jato de tinta, a aplicação de um campo direto flexiona o disco piezoelétrico, de tal modo que a tinta é sugada do reservatório para o interior da câmara do bocal. A inversão da polaridade força o disco a flexionar-se na direção oposta, causando a ejeção de uma gota (Figura 8.19).



Fonte: Adaptada de Reig, 2012.

FIGURA 8.19 Produção da gota pelo sistema piezoelétrico.

Independentemente da técnica de decoração utilizada, uma imagem é formada por um retículo ou trama de pontos. A resolução da imagem impressa é medida pelo índice "dpi" ou pontos por polegadas (*dots per inch*) que significa a densidade linear ou número de pontos em uma linha de uma polegada (2,54 cm). Nas telas de vídeo ou monitores, a resolução é medida pelo número de pixels por polegada (ppi, *pixels per inch*). De modo geral, quanto

maior a densidade linear, melhor é a definição da imagem, ou seja, melhor será a percepção dos detalhes da imagem. Face a isso, o desenvolvimento tecnológico das impressoras jato de tinta busca sempre um maior controle sobre o tamanho e a quantidade de gotas (para gerar um maior dpi), o que depende do *hardware* da impressora e das propriedades da tinta. Na Figura 8.20A, pode ser observado uma impressora aberta mostrando a barra de impressão com os cabeçotes. A impressora permite um tamanho de gota pequeno como de uma névoa (Figura 8.20B) ou grande (Figura 8.20C).

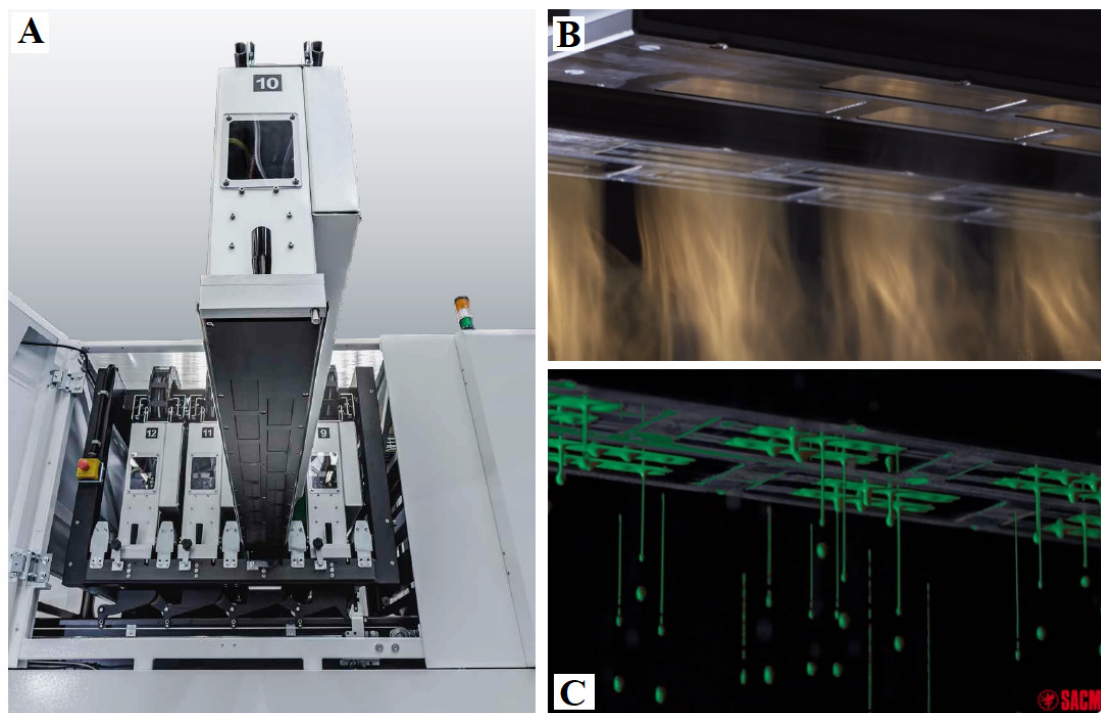


FIGURA 8.20 A) Impressora aberta mostrando a “barra de impressão” ou “barra de cores”. B) Saída de microgotas do cabeçote de impressão. C) Gotas grandes.

Impressoras da Sacmi, em cerâmica de mesa, trabalham com oito barras de cores (duas para efeitos especiais) para a impressão em pratos planos, ou peças semelhantes com certa concavidade, atingindo uma resolução de até 1200 dpi para 20 a 40 peças por minuto. A resolução depende da velocidade de produção, e a quantidade de tinta varia na escala de pico-litros (pl ou 10^{-12} l) (Sacmi, 2021).

Ao atingir a superfície da peça, uma gota se deforma, se espalha, se retrai e interage com a superfície – podendo ser parcialmente sugada pela capilaridade –, formando um ponto da imagem. Os atributos do ponto formado vão depender das características da:

- Tinta: composição química, viscosidade, tensão superficial, carga de sólidos, entre outras;
- Gota: velocidade, massa e tamanho;
- Superfície: capilaridade, rugosidade, tensão superficial e umidade.

Assim sendo, a interação física da gota com o substrato, em um primeiro momento, e a reação química da gota com o substrato, durante a queima, determinam a qualidade da decoração final. Os componentes da tinta, ou seja, o tipo de veículo, os aditivos e as propriedades da substância corante são os parâmetros chaves de uma boa tinta. Desnecessário dizer que esses são os principais “segredos” das empresas produtoras. Falaremos mais detalhadamente sobre esses aspectos posteriormente.

O leitor deve recordar que as primeiras impressoras jato de tinta de papel tinham uma baixa resolução, a qual era limitada pela qualidade dos corantes e pela quantidade constante de tinta emitida de cada canal de cor, quer dizer, dos quatro cartuchos que representam o padrão quadricromático CMYK – formado por ciano (*cyan*),

magenta (*magenta*), amarelo (*yellow*) e preto (K, *kline*, utilizado para não confundir o B, que representaria *black*, com o B de *blue*, do sistema tricromático RGB). CMYK são as cores obtidas pela mistura subtrativa das três cores primárias da tricromia RGB (*red, green, blue*): Vermelho + Azul = Magenta; Vermelho + Verde = Amarelo; Verde + Azul = Ciano; a cor preta é usada como cor de entrada. Assim, toda a gama de cores é criada pela combinação das quatro cores secundárias da mistura subtrativa, uma vez que a coloração absorvida não é vista (Joglekar, 2020). Portanto, a cor resultante era obtida pela sobreposição (duas a quatro gotas de cores diferentes no mesmo ponto, na quadricromia CMYK) ou pela dispersão de pontos das cores utilizadas – a separação de duas cores em pontos muito pequenos e próximos cria a ilusão de uma outra cor, por exemplo, pontos vermelhos e azuis contíguos “criam” a cor roxa.

As impressoras de papel evoluíram e passaram a utilizar uma quantidade variável de tinta e um maior número de cartuchos com diferentes cores. Outra questão, foi a otimização das técnicas de meio-tom (técnica reprográfica que cria uma ilusão ótica e simula cores e imagens em tons contínuos por meio do uso de pontos, variando o tamanho e/ou o espaçamento entre eles, gerando também um efeito de gradiente de tonalidade ou *dégradé* de uma cor) e *dithering* (técnica que introduz um grau de aleatoriedade na distribuição dos pontos, impedindo que esses formem padrões em linhas ou bandas).

De modo similar ao que ocorreu com as primeiras impressoras de papel, o sistema de impressão direta no material cerâmico teve uma evolução gradual. Inicialmente, a qualidade de impressão e a intensidade da coloração eram baixas, mas com o passar dos anos a qualidade evoluiu surpreendentemente e a tendência é se aproximar cada vez mais da perfeição da impressão em papel atual. A Figura 8.21 mostra a composição de uma imagem pela passagem da peça cerâmica por várias barras de impressão.



Fonte: Sacmi, 2021.

FIGURA 8.21 Composição de uma imagem em um substrato cerâmico.

A tecnologia de impressão no papel forneceu a base para o desenvolvimento da decoração digital em cerâmica, mas a passagem de uma técnica à outra não foi simples, uma vez que as tintas orgânicas, até então utilizadas, não eram compatíveis com a queima em alta temperatura, exigindo-se o uso de tintas pigmentadas inorgânicas. Tampouco foi possível o aproveitamento de esmaltes e fritas tradicionalmente utilizadas na decoração cerâmica clássica, os quais, via de regra, têm uma granulometria muito grosseira, sendo incompatíveis com o tamanho dos bocais de jato de tinta. Por conseguinte, foi necessário um longo tempo de pesquisas e incontáveis testes para o aprimoramento de tintas e pigmentos.

Primeiramente, o problema foi a ausência de pigmentos prontos para o padrão de impressão das cores puras do modelo CYMK. Assim, os primeiros revestimentos cerâmicos foram produzidos com a quadricromia azul, marrom, bege e preto, o que determinou uma perda na qualidade cromática e uma limitação de tonalidade. Ademais, a micronização dos pigmentos levou à amorfização de uma fração das partículas, com a consequente perda de in-

tensidade da cor. Esses fatores reduziram a disponibilidade (gama de cores) e a qualidade das cores (Boschi, 2016).

Na parte de efeitos decorativos, apareceram outros problemas, já que a espessura depositada de tinta não permitia, por exemplo, a produção do aspecto metalizado, muito utilizado na decoração de revestimentos. Isso foi superado com o emprego de óxidos que fornecem o efeito metalizado com parte da composição total no esmalte e parte na tinta superposta ao esmalte. Porém, outras pesquisas demonstraram a obtenção desse efeito decorativo em uma só camada, por meio da penetração no recobrimento e cristalização de fases, controlando-se a estequiometria dos componentes (por exemplo, ferro e fósforo) e demais parâmetros da reação, como temperatura, tempo e diâmetro de partícula (Moreno, 2016).

As tintas tiveram que ser adaptadas em diversos parâmetros, como viscosidade, tensão superficial, densidade, entre outros, de modo a serem desenvolvidos/testados novos veículos e aditivos. A necessidade de uma definição mais perfeita da imagem e de uma maior intensidade das cores teve como solução o aumento da quantidade de pigmento (carga sólida) usada, o que pode trazer problemas de sedimentação, por exemplo. Os pigmentos tiveram que passar por uma moagem ultrafina (micronização), o que alterou o comportamento reológico das tintas e, principalmente, a cinética das reações de queima, o que fez com que fosse necessário reavaliar todos os padrões de formação de cor (Molinari, 2020). Ao mesmo tempo, o comportamento na micronização teve que ser estudado para cada tipo de pigmento utilizado, devido às mudanças de granulometria e de formato de partícula, peculiares a cada mineral (Güngör, 2015).

8.7.1.1 Propriedades da tinta de impressão

A qualidade das cores e a resolução de imagem da decoração por impressão direta alcançaram uma excelente qualidade nos últimos anos. Algumas pesquisas resultaram não só no aprimoramento da cor, mas também na redução do custo de produção de pigmentos e, conseqüentemente, de tintas, o que deve alavancar ainda mais o uso dessa técnica. A Sicer (2021) relata que há uma nova proposta para a decoração de louças, utilizando uma gama de 6 tintas pigmentadas que comporta a impressão direta em peças cruas ou queimadas, sendo possível “criar decorações extremamente definidas e detalhadas com cores tão intensas que parecem impressas em papel”.

Uma tinta deve ter uma formulação homogênea e ser estável. Os principais parâmetros físicos e químicos foram assim resumidos por Baraldi (apud Joglekar, 2020): viscosidade, densidade, tensão superficial, propriedades dielétricas, pH, intensidade e pureza da cor, alto contraste, resistência ao desbotamento, estabilidade térmica, secagem rápida no substrato, sem secagem no cabeçote, não tóxica e não corrosiva. Essencialmente, uma tinta é uma suspensão composta por um veículo, uma substância que dá cor (corante ou pigmento) e aditivos, os quais são utilizados para estabilizar e melhorar as propriedades suspensivas, auxiliar a fixação na superfície e aperfeiçoar a imagem impressa ou criar algum efeito especial (profundidade, maior brilho, etc.).

Veículo: constitui a fase líquida das tintas e sua função principal é transportar a substância corante até a peça. O veículo deve ter estabilidade, fluidez, capacidade de dissolução/dispersão dos aditivos e do agente corante, capacidade de formar uma gota que deve se espalhar corretamente na superfície – e ter uma fácil evaporação na secagem. O meio líquido pode ser aquoso (tinta à base de água) ou orgânico (tinta à base de óleo), como glicóis de cadeia longa e/ou hidrocarbonetos, incluindo-se solventes como álcoois e lactatos (Reig, 2012; Mikolajek, 2015). Em estudo por análise em infravermelho de 39 tipos de tintas comerciais, a composição do veículo foi dividida em seis grupos: I) à base de glicol, II) à base de água + glicol, III) à base de parafina, IV) à base de ésteres, V) à base de glicol + ésteres e VI) à base de parafina + ésteres (Ferrari, 2017). Os aditivos solúveis que compõem a fase líquida são hiperdispersantes, geralmente copolímeros em bloco; tensoativos aniônicos poliméricos, que evitam a aglomeração de pigmentos; antiespumantes; antibacterianos; etc. O veículo tem de 50 a 70% do peso total e os aditivos de 5 a 10% do peso total (Ferrari, 2017).

Agente corante: em uma tinta, assim como em um esmalte ou em um vidro, em geral fala-se que a cor é o

resultado da interação da luz com uma substância dissolvida (corante) ou dispersa (pigmento) no meio. O termo "agente corante" ou "substância corante" incorpora esses dois modos ou princípios de coloração. Para um perfeito entendimento desses termos, as definições usadas em Molinari (2020) são citadas aqui.

Pigmentos: "São sólidos inorgânicos em partículas de cor preta ou branca que são amplamente insolúveis e essencialmente não afetados física e quimicamente pela matriz na qual estão incorporados (incluindo a fase vítrea presente em corpos e esmaltes durante a queima). Eles alteram a aparência por absorção seletiva e/ou espalhamento de luz. Normalmente são dispersos em meio líquido para aplicação, como barbotinas ou tintas cerâmicas. Pigmentos retêm sua estrutura cristalina ao longo do processo cerâmico". Exemplos e tipos:

- **Idiocromáticos** ou "autocoloridos": o cromóforo é o ingrediente principal da estrutura cristalina, como o espinélio FeCr_2O_4 e a uvarovita ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$).
- **Alocromáticos** ou de "outra cor": o cromóforo está presente como dopante da estrutura do cristal, como o silicato de praseodímio e zircônio ($(\text{Zr,Pr})\text{SiO}_4$) e a malaiaita ($\text{Ca}(\text{Sn,Cr})(\text{Si,Cr})\text{O}_5$).
- **Pigmentos mordentes**: o cromóforo ocorre como pequenas inclusões na estrutura cristalina, como o pentóxido de vanádio (V_2O_5) e a badeleita (ZrO_2). O cromóforo não pode ser detectado por difração de raios X.
- **Encapsulados**: o agente cromóforo é revestido por uma camada protetora devido ao calor ou ao ataque químico pela fase vítrea. Como exemplo, tem-se o sulfeto de cádmio (CdS) e o zircão (ZrSiO_4). São chamados também de pigmentos de "oclusão" ou de "inclusão". O tamanho das inclusões é maior do que o domínio de difração coerente, portanto, o pigmento pode ser detectado por difração de raios X.

Corantes: "São complexos organometálicos coloridos, pretos ou brancos, ou substâncias inorgânicas que são destruídas durante a queima, portanto, ficam dissolvidos nos esmaltes e vidros e na fase vítrea presente em corpos cerâmicos. Eles conferem cor a um substrato por absorção seletiva da luz. Eles são complexos solúveis ou partículas dispersas em veículos para aplicação, como, por exemplo, no fabrico de sais solúveis e tintas cerâmicas para decorar esmaltes e corpos. Os corantes não retêm sua estrutura cristalina, mas podem promover a cristalização/precipitação de outras substâncias cristalinas que ocorrem no final do processo cerâmico". Exemplos e tipos:

- **Sais solúveis**: consistem em complexos organometálicos em soluções aquosas ou solventes orgânicos, que são decompostos durante a queima, como o carboxilato de cobalto II. Os íons do metal de transição conferem cor à matriz vítrea na qual são incorporados.
- **Corantes reativos**: são sais solúveis que reagem durante a queima com a matriz cerâmica, formando fases cristalinas coloridas. Os produtos da reação geralmente incorporam os íons do metal de transição fornecidos pelo corante, como organometálicos complexos de Ti – Cr – Sb que levam à formação de rutílo $(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$.
- **Particulados cristalinos**: são sólidos inorgânicos que são dissolvidos durante a queima e incorporados à matriz cerâmica. A cor é conferida por íons de metal de transição – como Co^{2+} – que se difundem na fase vítrea de corpos e esmaltes. Por exemplo, o fosfato de cobalto e lítio (LiCoPO_4).

Molinari (2020) destaca que os fabricantes de pigmentos tiveram que se adaptar para atender aos novos requisitos da decoração digital. Para outras tecnologias, os pigmentos são fornecidos como um pó seco, que deve ser misturado com um veículo ou incorporado à barbotina (esmalte). Atualmente, o pigmento é também comercializado na composição de uma tinta (veículo + pigmento + aditivos) com "tecnologia adequada e comportamento certificado para cada tipo de cabeçote de impressão e de impressora jato de tinta".

De modo geral, os pigmentos são utilizados em teor de 20 a 45% do peso total da tinta. Os mais comuns são compostos cristalinos micronizados de aluminatos metálicos, silicatos ou óxidos, com estabilidade térmica entre 1200 e 1250°C (Ferrari, 2017). Métodos para o desenvolvimento de pigmentos utilizando técnica de síntese coloidal despertaram o interesse da comunidade científica, mas os custos de produção são muito elevados em compara-

ção com os micronizados. Conseqüentemente, os pigmentos utilizados nas tintas comerciais são majoritariamente produzidos em plantas de micronização (Dondi, 2014).

Aditivos: existem diferentes tipos de aditivos que exercem diferentes funções, mas simplificada, pode-se dividi-los em dois grupos. No primeiro, os aditivos atuam para melhorar a qualidade da tinta, em termos de propriedades suspensivas, durabilidade, interação física com o substrato e comportamento na secagem. Eles são dissolvidos no meio líquido e interagem com ele. São exemplos defloculantes, tensoativos, antiespumantes, ligantes, antibacterianos, etc. No segundo grupo, encontram-se os "aditivos de efeito", que são utilizados para modificar e melhorar as propriedades óticas da decoração. Os aditivos de efeito são partículas sólidas inorgânicas dispersas no veículo que reagem na queima com o esmalte, promovendo a formação de fases cristalinas ou amorfas. Essas vão modificar o comportamento da interação da matriz com a luz, criando o efeito desejado, como (Molinari, 2020):

- *Sink* ou "afundante": a presença do aditivo induz uma textura em baixo-relevo, por meio de uma fusão localizada, de modo que zonas (pontos) levemente curvadas são desenvolvidas durante a queima.
- *Brilho/Mate*: modificam a superfície tornando-a mais brilhante (aumento do brilho) ou opaca (fosca), alterando o índice de refração ou precipitando cristais, respectivamente.
- *Glitter*: criam um efeito cintilante, que simula o vidro de aventurina, obtido pela precipitação de cristais devidamente orientados.
- *Lustre*: simula o brilho e iridescência de superfícies metálicas (aço e metais preciosos), ou seja, cria um aspecto decorativo metalizado.

8.7.1.2 Parâmetros de caracterização da impressão e da tinta

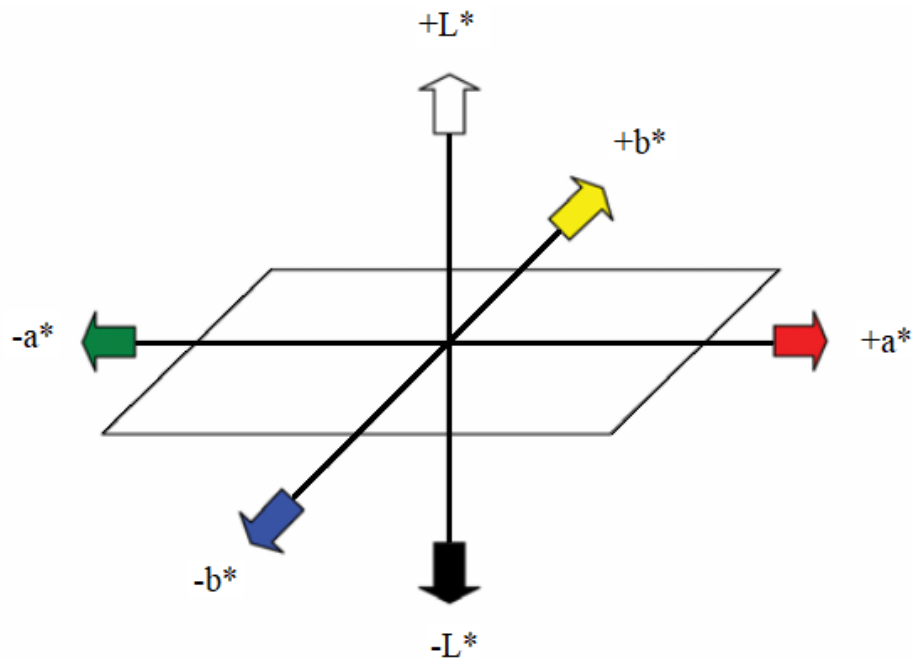
A decoração jato de tinta revolucionou a indústria das cerâmicas brancas, a qual apresentava um cenário relativamente estável de desenvolvimento tecnológico nas últimas décadas (Sanchez, 2010). Por outro lado, as técnicas convencionais de decoração propiciavam um ambiente favorável à pesquisa, já que os testes em laboratório podiam passar para a escala industrial quase imediatamente. Cabe salientar que o custo das máquinas impressoras e alguns requisitos técnicos da tinta criaram muitas barreiras ao desenvolvimento e certificação de materiais, como pigmentos e aditivos, aumentando a distância entre o laboratório de pesquisa e a indústria cerâmica (Molinari, 2020).

Sabe-se que a qualidade e a confiabilidade da impressão dependem em grande parte do desempenho da tinta e vão muito além das recomendações dos fabricantes de cabeçotes de impressão, abrangendo o armazenamento, a interação com o substrato e a etapa de queima (Dondi, 2014).

O setor de pesquisa, na indústria ou na academia, pode monitorar e conhecer os fatores que determinam a qualidade da tinta e da decoração, por meio da caracterização de uma série de parâmetros da tinta e da impressão. Esses parâmetros são apresentados a seguir.

Avaliação colorimétrica da impressão

O sistema de cores CIE (*Commission Internationale de l'éclairage*; Comissão Internacional de Iluminação) usa três coordenadas (L^* , a^* e b^*) para avaliar uma cor em um espaço tridimensional. A coordenada L^* indica a luminosidade da cor ($L^* = 0$ corresponde ao preto e $L^* = 100$ ao branco). Valores positivos da coordenada a^* correspondem à cor vermelha e os negativos à cor verde. Valores positivos de b^* correspondem à cor amarela e negativos à azul. Para a^* e b^* , quanto maior o valor da coordenada cromática, mais intensa (maior saturação) é a cor (Lot, 2016). Portanto, a percepção de uma cor é dada pela tonalidade (tipo de cor), pela luminosidade (claro/escuro) e pela saturação (intensidade). A Figura 8.22 mostra a representação espacial das coordenadas colorimétricas.



Fonte: Adaptada de Mohammadi, 2015.

FIGURA 8.22 Representação no diagrama espacial CIELAB das coordenadas colorimétricas.

As variações ΔL^* , Δa^* , Δb^* podem ser utilizadas para se comparar duas cores, de modo que a diferença total (distâncias no diagrama espacial CIELAB) pode ser expressa como o valor ΔE (Equação 8.1), por meio das cartas teste e do tratamento estatístico dos escores (Montorsi, 2016). Alternativamente, as coordenadas L^* , a^* e b^* dos pontos impressos podem ser medidos com um espectrofotômetro e as diferenças entre elas são igualmente calculadas; quanto maior o ΔE , maior a diferença entre cores (Lot, 2016). As técnicas de medição dos números L^* , a^* e b^* mais utilizadas, em ordem crescente de precisão, são o colorímetro e o espectrofotômetro (Eppler, 2005).

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (8.1)$$

Onde,

ΔE : diferença total das variações colorimétricas (ΔL^* ; Δa^* ; Δb^*)

L^* , a^* , b^* : coordenadas colorimétricas

Avaliação de parâmetros qualitativos da impressão e do índice de espalhamento

Uma impressão pode ser avaliada qualitativamente, como realizado no trabalho de Montorsi (2016). A Figura 8.23 mostra a presença de pontos brancos (Figura 8.23A), manchas (regiões de tonalidades diferentes; Figura 8.23B), macro rugosidade detectável por toque e por inspeção visual (Figura 8.23C) e variação da vivacidade ou intensidade da cor (Figura 8.23D).

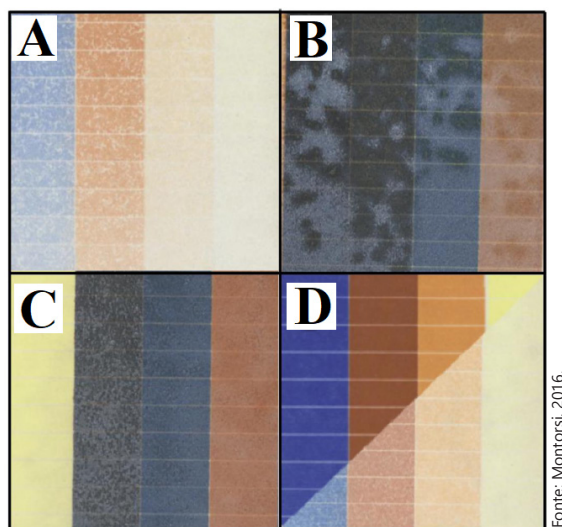


FIGURA 8.23 Defeitos em uma imagem. A) Pontos brancos. B) Manchas. C) Macro rugosidade. D) Variação da vivacidade ou intensidade da cor.

As gotas de diferentes tintas, ou impressas com diferentes equipamentos, ainda que emitidas com um mesmo diâmetro inicial, produzem diferentes pontos, o que interfere no rendimento das tintas e na resolução das imagens (Lot, 2017).

A forma como a gota de tinta é projetada da impressora até chegar ao substrato pode ser analisada por câmera de alta resolução. O modo como a gota se espalha sobre uma superfície cerâmica pode ser avaliada por microscopia. Por exemplo, as micrografias são convertidas em imagens preto e branco, como mostra a Figura 8.24, e mede-se a área e o perímetro, e avalia-se a circularidade, tudo por algum software de análise de imagem (Image Tools, ImageJ, etc.). A área da tinta (em unidade de área) nas micrografias ópticas, também pode ser obtida com o *software* ImageJ (Cedillo-Gonzalez, 2022), por meio do processo de limiarização ou segmentação da imagem (*thresholding* – algoritmo que separa cada pixel da imagem a partir de uma determinada intensidade).

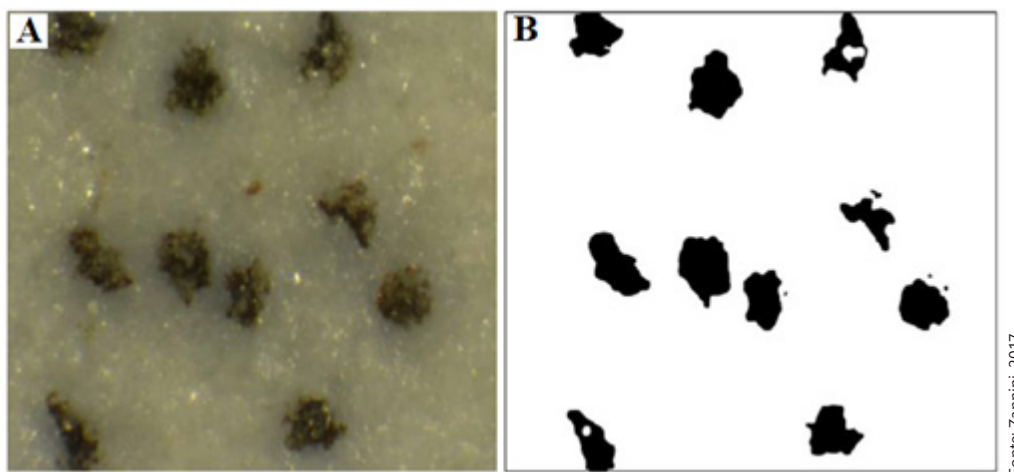


FIGURA 8.24 Microscopia ótica. A) Gotas de tintas (pontos) espalhadas em uma superfície cerâmica. B) Imagem convertida em preto e branco para análise quantitativa.

O espalhamento das gotas de tinta sobre a superfície de uma peça pode ser medido pelo índice de espalhamento (IE), conforme a Equação 8.2. Para o $IE = 1$ não há espalhamento, e valores maiores que 1 indicam o grau de espalhamento sobre a superfície (Lot, 2017). De outro modo, o índice de espalhamento pode ser medido pela razão entre a área da gota (a gota é assumida como esférica e o diâmetro medido na direção equatorial) e a área do ponto impresso, como no trabalho de Zannini et al. (2017). Esses autores encontraram um maior IE para tinta

base água do que base óleo, maior espalhamento para maiores quantidades de tinta (volume de gota de 30 a 80 pico-litros) e notaram que a impressão retrai significativamente durante a queima: uma gota com 50 pl de tinta base óleo com diâmetro de 46 μm , espalha-se sobre um esmalte não queimado até 90 μm e $IE = 3$, retraindo após a queima para 75 μm e $IE = 2,2$.

$$IE = \frac{\text{Diâmetro do ponto}}{\text{Diâmetro da gota}} \quad (8.2)$$

Avaliação das propriedades físico-químicas da tinta

A tinta de impressão deve atender uma série de requisitos no seu armazenamento (evitando a sedimentação e a aglomeração), na passagem pelos bicos e projeção (evitando o entupimento e a formação de respingos), no espalhamento e interação com a superfície (definição do tamanho do ponto), na secagem (evitando a volatilização de compostos tóxicos) e na queima (evitando/controlando a reação química com o substrato). As principais propriedades que determinam o comportamento de uma tinta são o tamanho de partícula, a tensão superficial, a viscosidade, a densidade, o pH e o potencial zeta, indicados na Tabela 8.1.

TABELA 8.1 Propriedades das tintas requeridas pelos fabricantes de impressoras tipo DOD para placas cerâmicas.

Parâmetro	Propriedade da tinta	Requisito da tinta
Entupimento do bico	Tamanho de partícula do pigmento	Diâmetro < 1 μm
Gotejamento da tinta Espalhamento da tinta sobre o bico Espalhamento da tinta sobre a placa	Tensão superficial	20 a 45 mN/m
Forma e tamanho da gota de tinta Penetração da tinta na placa	Viscosidade	4 a 30 mPa.s
Endereçamento da tinta	Densidade	1,1 a 1,5 g/cm ³
Corrosão dos bicos	pH	5 < pH < 10
Sedimentação do pigmento	Potencial zeta (estabilização eletroestática)	Maior que ± 20 mV (tintas à base de água)

Fonte: Dondi, 2014.

As características do jato de tinta, juntamente com as propriedades da superfície da peça, determinam o espalhamento da gota na superfície (área do ponto), a penetração do líquido e a superfície de cobertura total dos pontos sobre o substrato cerâmico. Esses três fatores vão determinar a absorção, a dispersão e a reflexão da luz incidente. Portanto, é importante conhecer a capacidade de projeção da tinta (*jettability*) e o comportamento da interação física da gota com o substrato, os quais dependem das propriedades fluidodinâmicas da tinta. A capacidade de projeção pode ser avaliada pelos números adimensionais de Reynolds (Equação 8.3) e Ohnesorge (Equação 8.4). O número de Reynolds dá a razão entre forças inerciais e forças viscosas, e o número de Ohnesorge representa a relação entre forças viscosas e forças de tensão superficial.

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta} \quad (8.3)$$

$$Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\rho \gamma l}} \quad (8.4)$$

Onde,

Re: número de Reynolds

Oh: número de Ohnesorge

η : viscosidade do líquido (veículo), [Ns/m²]

γ : tensão superficial do líquido [N/m]

ρ : densidade do líquido, [kg/m³]

u : velocidade da gota, [m/s]

l : abertura ou diâmetro do bocal, [m]

Uma faixa de valores de propriedades da tinta deve ser definida para obter um bom comportamento durante o jateamento sob demanda. Como ponto de partida, a chamada "janela de impressão" pode estar indicada em um gráfico Re x Oh, conforme mostrado na Figura 8.25.

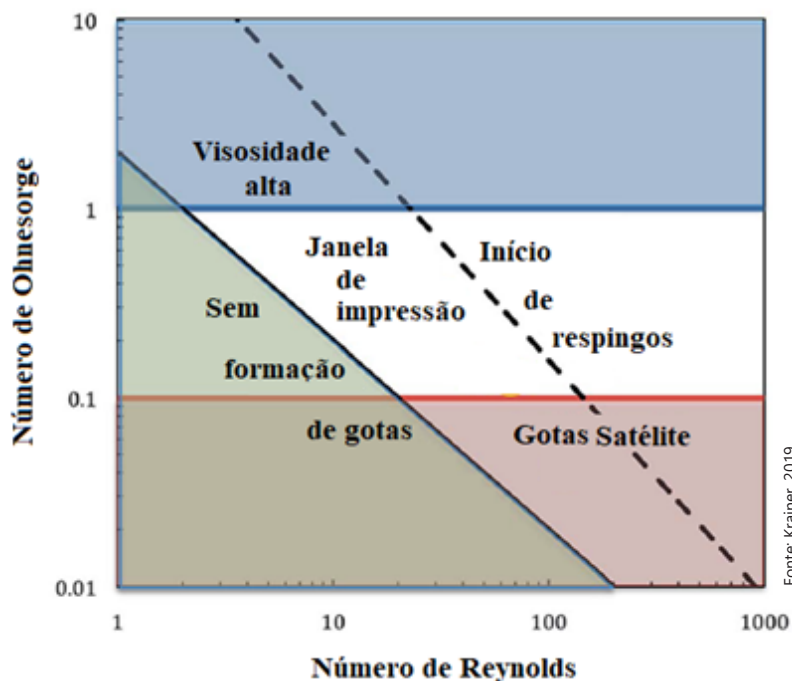


FIGURA 8.25 Janela de impressão para Re e Oh.

O espalhamento da gota na superfície da peça depende muito da tensão superficial. Após o espalhamento inicial sobre uma superfície lisa e impermeável, a tensão superficial é a principal responsável pela retração da gota. Assim, para conhecer a "janela de espalhamento", utiliza-se o número adimensional de Weber (Equação 8.5), que dá a razão entre forças viscosas e forças de tensão superficial em função do número de Ohnesorge (Figura 8.26).

$$We = \frac{\rho v^2 l}{\gamma} \quad (8.5)$$

Onde,

We: número de Weber

ρ : densidade do líquido, [kg/m³]

u : velocidade da gota, [m/s]

l : abertura ou diâmetro do bocal, [m]

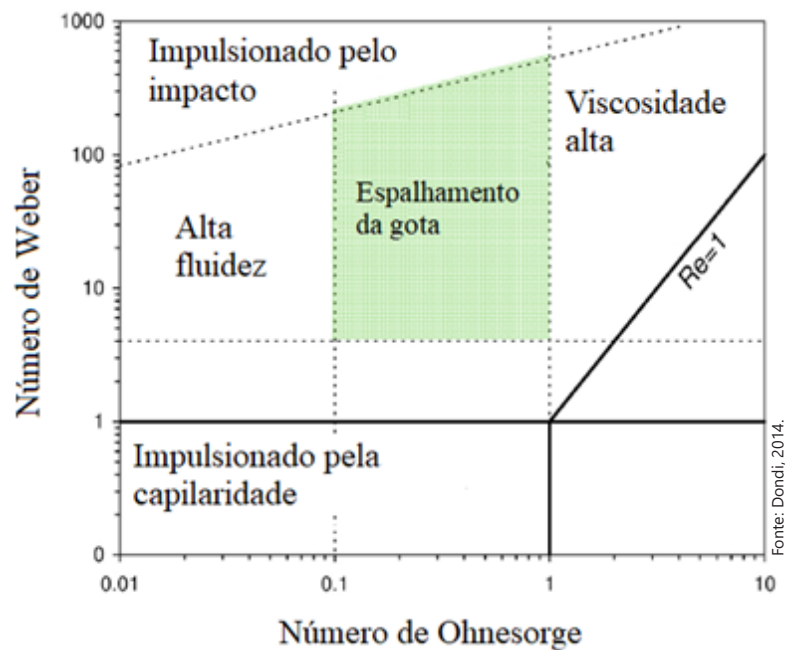


FIGURA 8.26 Janela de espalhamento da gota para We e Oh.

A estabilidade de uma tinta é importante durante seu armazenamento e é obtida com uma baixa velocidade de sedimentação. Essa vai depender do diâmetro de partícula da fase sólida e dos mecanismos de estabilização eletrostática e/ou estérica que impedem a aglomeração do pó (ver Capítulo 10). Os parâmetros que interferem na velocidade e o tempo de sedimentação são relacionados pela conhecida como Lei de Stokes (equações 8.6 e 8.7). Note que o tempo varia inversamente ao diâmetro da partícula (ou da gota).

$$v_s = \frac{(\rho_p - \rho_l)gd_p^2}{18\eta_l} \quad (8.6)$$

$$t = \frac{18H\mu_l}{d_p^2(\rho_p - \rho_l)g} \quad (8.7)$$

Onde,

- v_s : velocidade de sedimentação, [m/s]
- ρ_p : densidade da partícula, [kg/m³]
- ρ_l : densidade do líquido, [kg/m³]
- g : aceleração da gravidade, [m/s²]
- d_p : diâmetro de partícula, [m]
- η_l : viscosidade do líquido (veículo), [N.s/m²]
- t : tempo de sedimentação, [s]
- H : Altura de queda, [m]

Um campo interessante para a pesquisa é a substituição do veículo (solvente) orgânico pelo aquoso, mas é sempre um desafio, pois envolve a solução de diversos problemas, como a sedimentação, a aglomeração, a solubilização de aditivos/corantes, a formação de espuma, entre outros.

Segundo Krainer (2019), a cobertura da superfície pode ser medida por absorção de luz e é o resultado de

dois processos concorrentes: espalhamento das gotas (pontos) e penetração do líquido (em geral, um fator não desejado). Em síntese, sobre a relação entre parâmetros da tinta e da impressão, pode-se mencionar:

- Espalhamento da gota. A viscosidade é o principal fator. Quando maior a viscosidade, menor será o espalhamento. Porém, quando a superfície é impermeável, a tensão superficial tem considerável influência, ocorrendo um menor espalhamento para tensões superficiais altas.
- Penetração do líquido. Uma maior viscosidade determina uma menor absorção do substrato. Pode-se ainda acrescentar que, como visto no Capítulo 5 (Equação 5.6), a penetração do líquido na capilaridade será maior para uma menor viscosidade, uma maior tensão superficial líquido-vapor e para poros de maior raio. O aumento de temperatura favorece a movimentação do líquido no substrato e a penetração capilar.

A definição de uma imagem e a intensidade da coloração vão depender de uma série de fatores, o que deixa a análise final um tanto complexa. Baseado no que vimos até aqui, pode-se dizer, sem exagerar, que uma boa decoração vai depender de dezenas de fatores. Vejamos alguns exemplos:

- Propriedades da tinta: composição química, quantidade e qualidade dos pigmentos, tipo de aditivos, viscosidade, tensão superficial, etc.
- Propriedades da impressora: tipo de cabeçote, número de barras de impressão, tamanho e quantidade de gotas (dpi) e controle da velocidade da gota.
- Propriedades da superfície da peça: capilaridade, rugosidade, tensão superficial, temperatura e umidade (queimada ou crua, esmaltada ou não, peça plana ou oca).
- Queima: temperatura, duração do ciclo e atmosfera.
- Produtividade: velocidade da passagem das peças sob a impressora.

Embora parte das variáveis que controlam a impressão estão amarradas ao tipo de tinta e ao tipo de impressora escolhidos, muitos parâmetros dependem de sua otimização dentro da fábrica. De início, a confiabilidade da simulação virtual da peça decorada é uma consequência da seleção dos parâmetros de entrada, cuja exatidão depende da precisão da caracterização da peça crua ou queimada. Como em toda decoração, independentemente de ser digital ou clássica, os parâmetros de superfície da peça e da queima devem ser controlados da melhor forma possível.

Avaliação das substâncias corantes

No trabalho de Lot et al. (2017), foi realizada a análise da quantidade e do tipo de pigmento presente nas tintas. A metodologia proposta foi a calcinação a 350°C para remoção do veículo e aditivos orgânicos. A diferença de massa após calcinação foi estimada como a quantidade de pigmento, o que é uma boa aproximação, desconsiderando-se a presença de resíduos da calcinação de compostos orgânicos e dos aditivos. A identificação dos pigmentos foi realizada por análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e análise das fases cristalinas através da difração de raios X. Outras técnicas analíticas podem também ser utilizadas para confirmar e, até mesmo, aumentar a precisão dos resultados, como fluorescência de raios X e técnicas de espectrofotometria de absorção atômica, UV ou RX, entre outros métodos. A fase orgânica pode ser analisada por espectroscopia de infravermelho, espectroscopia Raman e por cromatografia gasosa. As características do pó podem ser analisadas por microscopia, analisador de área superficial BET, analisador de distribuição de tamanho de partículas por dispersão a laser, etc. Algumas dessas técnicas são descritas no Capítulo 10, e outras podem ser encontradas na bibliografia especializada (ver Capítulo 1). Um resultado interessante do referido trabalho é que o comportamento típico de cada tinta pode ser avaliado por uma metodologia relativamente simples. Além disso, as tintas comerciais mostram diferenças significativas nos teores e composições dos pigmentos. Isso implica que mudanças de fornecedores obrigam a completa reavaliação da decoração almejada, uma vez que a intensidade da cor depende também das características superficiais da peça e das condições de queima.

8.8 ESTAMPAGEM (CARIMBO OU BACKSTAMPING)

Essa técnica surgiu da necessidade de registrar a marca do fabricante nas peças cerâmicas. Inicialmente, era muito utilizada a aplicação manual do veículo por meio de um carimbo ou estampo. Dentro da fábrica, é normalmente referida como *backstamping*. Atualmente, é utilizada principalmente para colocação monocromática da marca do fabricante no fundo da peça (xícara, prato, travessa, etc.) de forma automatizada, por meio de um pequeno estampo de silicone, o qual captura a marca de uma placa metálica ou tela serigráfica e a transfere diretamente para a peça. Um outro modo automatizado de impressão da marca é a gravação por sinterização a *laser* de um pó mineral (Figura 8.27A). A grande vantagem desses sistemas é a velocidade de marcação do *backstamp*. O carimbo é aplicado na linha de produção (esteira) antes da esmaltação (Figura 8.27B).

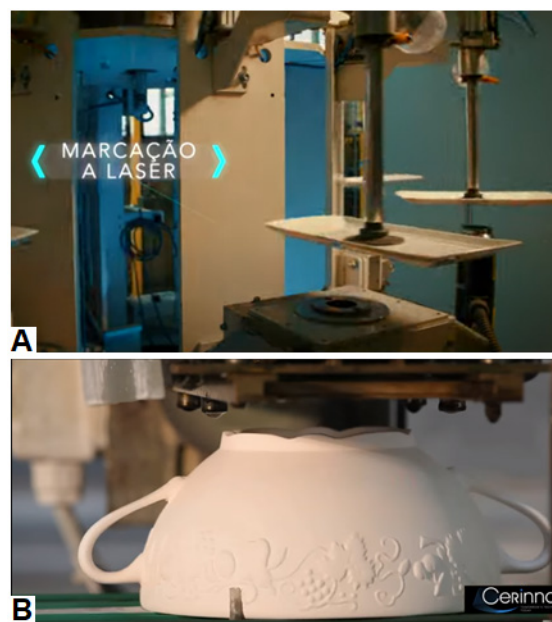


FIGURA 8.27 A) Marcação a laser do logotipo da empresa. B) *Backstamp* automatizado (carimbo da marca).

O *backstamping* também pode ser aplicado por meio de um pequeno rolo que circunda as peças durante a aplicação (Rado, 1988). Alternativamente, o *backstamping* pode ser fixado por meio da aplicação manual de um decalque com posterior queima em baixa ou alta temperatura.

A tecnologia de impressão digital também está disponível para a aplicação de logotipo, código de barras, datas, etc., no fundo da peça, e permite a impressão em diferentes superfícies, tamanhos e formas. A decoração tem um limite de tamanho de até 10 cm e pode ser utilizada continuamente em altas velocidades de impressão (Kerajet, 2021).

8.9 PREPARAÇÃO DO MEIO DE APLICAÇÃO DE DECORAÇÃO

Dependendo da escolha da técnica de decoração, é necessário preparar o meio em que o pigmento será disperso, como uma tinta ou veículo de serigrafia, de pulverização, de pintura, etc. Nesse meio líquido (veículo), pode

ser utilizada uma composição parecida à de um esmalte, podendo conter um ou mais fundentes (fritas, etc.), agentes suspensivos (argilas), aditivos (resinas colantes, tensoativos, etc.) e pigmentos. A composição sólida é, basicamente, de materiais vítreos fundentes e o pigmento. Na queima, os compostos orgânicos voláteis são eliminados, e o pigmento fica rodeado do fundente, o qual forma a fase vítrea (Sladek, 1997).

A decoração sobre-esmalte é composta de fundentes de baixo ponto de fusão para a maturação em ~800°C. Por esse motivo, em sua composição, era muito utilizada uma alta concentração de óxidos de chumbo (para partes externas sem contato com os alimentos), sendo, atualmente, o PbO substituído por maiores concentrações de álcalis (Li, Na), alcalinos terrosos (Ca, Mg), óxido de zinco e o óxido de boro – capazes de suprir a força de fusão do PbO (Eppler, 2005).

A decoração sobesmalte utiliza meio aquoso ou orgânico, dependendo da escolha do tipo de resina e sua solubilidade no meio. As resinas naturais, como óleo de linhaça, terebintina (*turpentine*), etc., ao longo do tempo, foram substituídas pelas resinas sintéticas que são mais resistentes às intempéries. Principalmente, são utilizadas as resinas alquídicas (poliésteres orgânicos), resinas acrílicas (polimetacrilato) e resinas fenólicas (formaldeídos). A base sólida pode conter elementos do esmalte ou do corpo para facilitar a ligação durante a queima.

O uso de meio orgânico, em vez de aquoso, acelera a secagem e facilita a aplicação. Como o ganho de tempo é importante na aplicação multicolorida, a secagem rápida favorece à pronta aplicação de outra cor em seguida à aplicação da primeira cor. O meio orgânico deve ser utilizado a partir da moagem dos pigmentos e de outros compostos sólidos. É importante que todo o meio/veículo saia rapidamente durante a cura ou antes da queima decorativa, sem prejudicar a qualidade do esmalte.

8.10 CONTROLE FINAL DA DECORAÇÃO

O artigo pronto passa por rigoroso exame da qualidade da decoração, de maneira que todas as peças são visualmente inspecionadas por técnicos que possuem longa experiência dentro da fábrica. Os defeitos mais comuns das peças cerâmicas, como furo em esmalte, pintas, etc., serão abordados no Capítulo 9. Os problemas na decoração, salvo o desalinhamento de um desenho, manchas, etc., são de difícil percepção, tais como uma tonalidade ligeiramente diferente, um local em que o brilho é menos intenso, uma linha de decoração mais ou menos espessa, entre outros. Pode-se prever que, ao menos em um futuro próximo, dificilmente esse tipo de inspeção será totalmente automatizada.

A origem dos defeitos da decoração, como os mencionados acima, pode ser diversa, mas, essencialmente, são problemas de queima, das matérias-primas, da aplicação e de contaminações do processo.

O perfeito ajuste do ciclo de queima do forno de decoração e a calibração de cada queimador são fundamentais para a repetição dos padrões de decoração. Pequenas variações de temperatura/tempo, bem como da atmosfera de queima, podem levar a variações de tons e matizes. Por esse motivo, são preferidos os fornos de aquecimento elétrico, de controle mais simples, na queima do decorado (vide Capítulo 6).

O exame das matérias-primas, incluindo decalques, pigmentos, veículos serigráficos, etc., é feito, principalmente, comparando-se as propriedades das novas matérias-primas com as antigas, ou mesmo com padrões internos da empresa. Em princípio, deve-se avaliar a (Hermann, 1992):

- Similaridade dos pós antes da queima;
- Coloração na queima em condições idênticas;
- Distribuição granulométrica;
- Homogeneidade de mistura (avaliação em microscópio).

De modo geral, os problemas de aplicação e de contaminações dependem do controle de pessoal, ajustes de máquinas e limpeza da fábrica, entre outros.

8.10.1 Testes de controle na peça decorada

A resistência da peça decorada e queimada pode ser avaliada por meio de testes, abrangendo três áreas específicas, conforme sugere Hermann (1992):

- Testes mecânicos;
- Testes químicos;
- Testes térmicos.

A resistência mecânica da superfície de uma peça esmaltada e decorada pode ser medida de diversos modos. Pode-se fazer testes qualitativos ou quantitativos, comparando-se os resultados entre peças, com um padrão ou com valores pré-estabelecidos pela empresa. Por exemplo, pode-se medir o impacto de uma esfera em queda livre ou o impacto de um pêndulo. Existem também ensaios para medir o desgaste erosivo, por meio do bombardeamento com um jato de areia, e o desgaste abrasivo, por uma esfera em rotação sobre a peça. Ambos testes são realizados por um tempo pré-fixado, medindo-se a perda de massa ou o volume de desgaste do material.

O método mais conhecido de avaliação do efeito de desgaste, denominado de avaliação do PEI, considera a abrasão do esmalte e da decoração em relação aos padrões PEI (Porcelain Enamel Institute), muito utilizado no Brasil para classificação dos revestimentos cerâmicos em uma escala de 0 a 5 (resistência ao desgaste abrasivo baixa e alta, respectivamente). Considerando-se as restrições de formato e, até mesmo, com alguma liberdade de adaptação ao uso em louças, o procedimento pode ser utilizado não somente para a medição do desgaste superficial, mas também para a avaliação da “resistência mecânica” da decoração, ou melhor, uma análise visual da perda de brilho e, possivelmente, para a avaliação da perda de nitidez dos desenhos.

A avaliação da resistência ao ataque químico, o qual prejudica a qualidade das cores e da decoração, é muito importante para as cerâmicas de mesa, pois diariamente elas são submetidas ao contato de agentes de limpeza e de diversos alimentos – alguns muito reativos, como vinagre, vinho, frutas cítricas, etc. A fervura de uma amostra de louça por 30 min em uma solução de fosfato de sódio (a 1%) pode simular 500 ciclos de lavagem em máquina, conforme Hermann (1992). Esse mesmo autor, baseando-se em normas alemãs, explica ainda a aplicação de outros testes: com HCl (3%) por 5 h em temperatura ambiente e, outro, com ácido acético (4%) por 30 min em condensador de refluxo ou em 24 h em temperatura ambiente. A norma americana (ASTM C556, 2016) reporta um teste com amostras de 10×10 cm² em solução de carbonato de sódio (5 g de carbonato de sódio anidro em 1 l de água), em um cadinho de aço inox, em banho de vapor a 95°C por 2 h. Após esse tempo, as amostras são limpas em água, e a superfície é friccionada com um pano. As amostras são analisadas e comparadas, utilizando-se a classificação mostrada na Tabela 8.2.

TABELA 8.2 Avaliação do grau de ataque à decoração sobre-esmalte (over-glaze).

Grau numérico	Grau de ataque	Evidência visual de erosão
0	Nenhum	Nenhum material removido por fricção; sem desbotamento ou perda de brilho.
1	Leve	Poucos traços de material no pano; desbotamento leve ou embotamento; primeira evidência reconhecível de alteração.
2	Moderado	Quantidade de material moderada no pano; desbotamento óbvio ou embotamento.
3	Severo	Quantidade significativa de material no pano; remoção extensiva do material da decoração.
4	Completo	Remoção essencialmente completa do material da decoração (como evidenciado pela falta de capacidade de se discernir a cor original da decoração).

Fonte: ASTM C556, 2016.

O teste térmico é importante, principalmente, para louças de forno e fogão, aplicando-se ciclos de aquecimento em água quente e resfriamento em água corrente. Algumas falhas na decoração podem ser detectadas por esse método – pequenas trincas podem ser visualizadas aplicando-se uma solução alcoólica colorida (por exemplo, fucsina) (Hermann, 1992).

As louças, como todos materiais que entram em contato com alimentos, devem obedecer às normas técnicas. Os laboratórios especializados utilizam a norma americana do *Food and Drug Administration* (FDA) e a diretiva da Comunidade Europeia (CE) 84/500/CEE (alterada pela Diretiva 2005/31/CE), para a análise dos compostos químicos (SGSGROUP, 2021; Jornal Oficial da União Europeia, 2021).

8.11 BIBLIOGRAFIA

1. ASTM. American Society for Testing and Materials, ASTM C556 – Standard Test Method for Resistance of Overglaze Decorations to Attack by Detergents, 2016.
2. Boschi, A.O., Lot, A.V., Melchiades F.G., Nieves, L.J.J., A decoração de revestimentos cerâmicos por impressão digital (jato de tinta), 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Águas de Lindóia-SP (2016) 757-768.
3. Bresciani, A., Ricci, A., Processo de Decoração 'Full Digital' com Esmaltação a Seco, *Cerâmica Industrial* 23, 1 (2018) 7-12.
4. Callister, W.D., Rethwisch, D.G., *Ciência e Engenharia de Materiais*, LTC, Rio de Janeiro (2018).
5. Cedillo-Gonzalez, E.I., Governatori, M., Ferrari, C., Siligardi, C., Solar reflective ink-jet printed porcelain stoneware tiles as an alternative for Urban Heat Island mitigation *Journal of the European Ceramic Society* 42 (2022) 707–715.
6. Comunicação Projecta Engineering, Comunicação privativa, 2021.
7. Dondi, M., Blosi, M., Gardini, D., Zanelli, C., Zannini, P., Tecnologia Jato de Tinta para Decoração Digital de Placas Cerâmicas: Visão Geral, *Cerâmica Industrial*, 19, 2 (2014) 7-13.
8. Eppler, R.A., Obstler, M., *Understanding glazes*, The American Ceramic Society, Ohio, 2005.
9. Ferrari, G., Zannini, P., VOCs monitoring of new materials for ceramic tiles decoration: GC–MS analysis of emissions from common vehicles and inkjet inks during firing in laboratory, *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* 56 (2017) 226–236.
10. Güngör, G.L., Kara, A., Blosi, M., Gardini, D., Guarini, G., Zanelli, C., Dondi, M., Micronizing ceramic pigments for inkjet printing: Part I. Grindability and particle size distribution, *Ceramics International* 41(2015) 6498–6506.
11. Hermann, R., *Examinations of decorations and some decorations problems*, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1992.
12. Joglekar-Athavale, A., Shankarling, G.S., Review: development of inkjet printing colorants in ceramics, *Pigment & Resin Technology*, 2021 [DOI 10.1108/PRT-07-2020-0078].
13. Krainer, S., Smit, C., Hirn, U., The effect of viscosity and surface tension on inkjet printed picoliter dots, *RSC Adv.* 9 (2019) 31708–31719.

14. Lot, A.V., Nieves, L.J.J., Contartesia, F., Melchiades, F.G., Boschi, A.O., Tintas para Decoração Digital (Jato de Tinta) de Revestimentos Cerâmicos: Parte I - Avaliação Comparativa do Desempenho, *Cerâmica Industrial*, 21, 2 (2016) 7-13.
15. Lot, A.V., Nieves, L.J.J., Melchiades, F.G., Boschi, A.O., Tintas para Decoração Digital (Jato de Tinta) de Revestimentos Cerâmicos: Parte 2 – Fatores Responsáveis pelo Desempenho, *Cerâmica Industrial*, 22, 1 (2017) 15-18.
16. Mikolajek, M., Friederich, A., Bauer, W., Binder, J.R., Requisitos para Suspensões Cerâmicas para Impressão por Jato de Tinta, *Cerâmica Industrial*, 20, 1 (2015) 7-12.
17. Mohammadi, M., Yousefi, A.A., Ehsani, M., Characterizing films of polyethylene blends: An application of colorimetric parameters measurements, *Prog. Color Colorants Coat.* 8 (2015), 219-235
18. Molinari, C., Conte, S., Zanelli, C., Ardit, M., Cruciani, G., Dondi, M., Review article: Ceramic pigments and dyes beyond the inkjet revolution: From technological requirements to constraints in colorant design, *Ceramics International* 46 (2020) 21839–21872.
19. Montorsi, M., Mugoni, C., Passalacqua, A., et al., Improvement of color quality and reduction of defects in the inkjet-printing technology for ceramic tiles production: A Design of Experiments study, *Ceramics International* 42 (2016) 1459–1469.
20. Moreno, A., Amorós, J.L., Blasco, E., Pérez, J.J., Navarro, S., Reverter, S., Estudo das Propriedades Interficiais e Superficiais em Sistemas Cerâmicos Multicamadas, *Cerâmica Industrial*, 21, 4 (2016) 7-13.
21. Rado, P., An introduction of technology of pottery, Pergamon Press, 2nd ed., Oxford, 1988.
22. Reig, Y., Lázaro, V., Mateu, M., Feliu, C., Decoração Cerâmica com Tecnologias de Jato de Tinta (Inkjet), *Cerâmica Industrial*, 17, 1 (2012) 20-28.
23. Sanchez, E., Garcia-Ten, J., Sanz, V., Moreno, A., Porcelain tile: almost 30 years of steady scientific-technological evolution, *Ceramics International* 36 (3) (2010) 831–845.
24. Santos, G.R., Melchiades, F. G., Boschi, A.O., Desenvolvimento de uma metodologia para o acompanhamento da evolução do amadurecimento de engobes durante a queima, *Cerâmica Industrial*, 12, 5 (2007).
25. Schüller, K.H., Porcelain, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1979.
26. Sladek, R., Firing of decorations on whitewares, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1997.
27. SRS do Brasil Comercial Ltda., Manual Básico de Serigrafia, *Cerâmica Industrial*, 8, 5/6 (2003) 18-23.
28. Zannini, P., Ferrari, G., Ganzerli, L., Gardini, D., Dondi, M., Resolução Real na Impressão Jato de Tinta de Placas Cerâmicas: Avaliação Preliminar do Tamanho de Impressão sob Diferentes Condições de Operação, *Cerâm. Ind.*, 22, 3 (2017) 7-12.

8.12 BIBLIOGRAFIA NA WEB

1. ACIMAC Handbook edition 2017, Advances in ceramic product design Medici, D., Spinelli, B., Sacmi, Digital decoration of Ceramics Tiles. https://issuu.com/tiledizioni/docs/acimac_decorazione_digitale_2017_en. Acessado em 2021.
2. CERINNOV. Website: www.cerinnov.com. Acessado em 2021.
3. Jornal Oficial da União Europeia. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/>. Acessado em 2021.
4. KERAJET. Website: www.kerajet.com. <https://kerajet.com/en/tableware-printers>. Acessado em 2021.
5. Mesa Ceramics (Portugal). Website: www.mesa-ceramics.com. Acessado em 2022.
6. Projecta Engineering. Website: www.projecta.it/en/printers/. Acessado em 2021.
7. RAYMOND AND CO. Website: http://raymondnco.com/en_hk/sakurai-graphic-systems-corporation-japan. Acessado em 2021.
8. SACMI. website: www.sama-online.com ou www.sacmi.com. Acessado em 2021.
9. SAMA. website: www.sama-online.com. Acessado em 2021.
10. SGSGROUP. <https://www.sgsgroup.com.br/pt-br/consumer-goods-retail/hardgoods/home-furnishings-and-houseware/testing/food-contact-tests>. Acessado em 2021.
11. SICER. Website: www.sicer.it. Acessado em 2021.
12. SPS TECHNOSCREEN. Website: <https://sps-technoscreen.com/ceramic-decal-printing/>. Acessado em 2021.

[Agradecimentos pela permissão de uso de imagens](#)

Grupo Sacmi (Sacmi, Sama, Riedhammer), Grupo Cerinnov e Projecta Engineering. Especial agradecimento pelo envio de imagens à Mesa Ceramics (Portugal) e Cerâmica Monte Verde.

CAPÍTULO 9

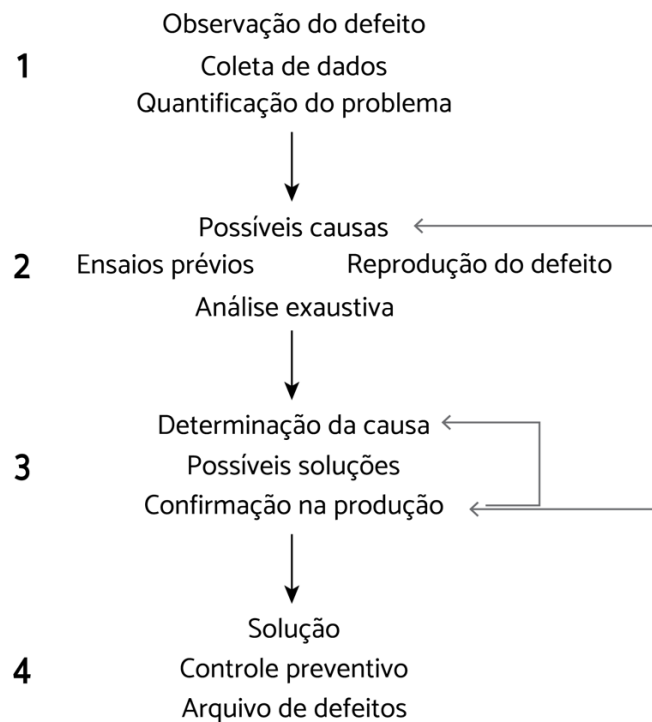
DEFEITOS

Jaime Pedrassani, com a colaboração de R.T. da Cruz e S.R. Bragança

<https://doi.org/10.29327/564493.1-9>

9.1 CONSIDERAÇÃO INICIAL

Todo defeito tem uma influência deletéria no produto final, embora, em muitos casos, faça-se uso de recursos (por exemplo, decalco) que minimizem essa influência. Os diferentes aspectos a serem considerados no estudo de cada defeito são apresentados esquematicamente na Figura 9.1 (Amorós, 1991).



Fonte: Baseada em Amorós, 1991.

FIGURA 9.1 Metodologia de estudo de um defeito.

Contrariamente às demais indústrias de produtos em série, que executam o controle de qualidade por amostragem, a indústria cerâmica de louça de mesa submete ao exame visual a totalidade da produção, ocasião em que se realiza a primeira etapa da metodologia de estudo dos defeitos.

A segunda etapa, tendo em vista que um mesmo defeito pode ter origens diferentes, envolve o estudo das diferentes causas, implicando ensaios analítico-dedutivos (análise do resíduo em malha ABNT 325, calcinação, densidade aparente, etc.), métodos exaustivos e sofisticados (difração de raios X, ATD, MEV, etc.) e a reprodução provocada do defeito.

Com base nas determinações analíticas, inicia-se a terceira etapa do processo, em que se determinam a causa

ou as causas que deram origem ao defeito, confirmando-as na produção e apontando as possíveis soluções.

Por fim, encontrada a solução para cada defeito específico, a sua aplicação deve se perenizar por meio de um controle permanente do processo. Ademais, uma “defeitoroteca”, com exemplares dos defeitos, sua história e soluções, é imprescindível.

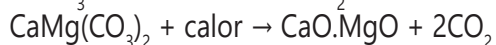
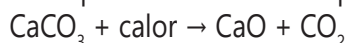
9.2 DEFEITOS DEVIDO A MATÉRIAS-PRIMAS

Na abrangência deste item, vamos abordar as possíveis fontes ou origens dos defeitos tomando por base uma formulação básica com a seguinte composição: caulim, quartzo #200, Feldspato #200, Argila (São Simão) e bentonita.

É comum notar, nas matérias-primas, a presença de carbonatos, pirita, mica, pirolusita, carvão, restos vegetais, entre outros, cujas reações, no decorrer do processo cerâmico, poderão ocasionar defeitos.

9.2.1 Carbonatos

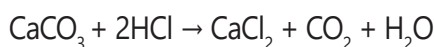
Os carbonatos geralmente estão presentes nas argilas sob a forma de calcita (CaCO_3) ou dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Durante a queima eles se decompõem segundo as reações:



Quando a moagem da massa é eficiente, as partículas apresentam uma elevada área superficial, as reações acima são completas e o óxido de cálcio, posteriormente, reage com outros componentes da massa, formando silicatos e aluminossilicatos de cálcio, como a wollastonita e a anortita. Contudo, se a moagem é deficiente, algumas partículas permanecem grandes, e a reação de decomposição só ocorrerá em maiores temperaturas. Caso reste CaO sem reagir no produto final, em presença de H_2O ou mesmo da umidade atmosférica, forma-se hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), produzindo a expansão da partícula e gerando trincas na peça.

Durante a queima, a presença de partículas grosseiras de carbonatos, bem como a formação de aglomerados, provocam na superfície da peça cerâmica, uma pequena cratera ou buraco. Esse defeito depende também da composição do esmalte (viscosidade e tensão superficial) e do ciclo de queima.

A adição de algumas gotas de ácido clorídrico sobre o resíduo da barbotina em malha ABNT 325 pode identificar a presença de partículas grosseiras de carbonatos, já que as mesmas se decompõem, formando dióxido de carbono, e a amostra apresenta um aspecto de fervura, segundo as reações:



ou

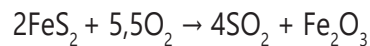


A redução ou mesmo a eliminação desses defeitos pode ser realizada aumentando-se o tempo de moagem e/ou reduzindo-se a abertura de malha da peneira de descarga da barbotina. O aumento do tempo de pré-aquecimento em atmosfera oxidante facilita a decomposição dos carbonatos e a saída de CO_2 antes da vitrificação da superfície.

9.2.2 Pirita

A pirita, ou dissulfeto de ferro (FeS_2), é um mineral comumente presente em algumas argilas, sobretudo naquelas formadas em ambiente redutor ou associadas a camadas de carvão. A decomposição da pirita se dá segun-

do a reação:



A presença de pirita pode levar à formação de defeitos semelhantes aos gerados por carbonatos – crateras ou buracos. Ao empregar argilas contendo pirita, é indispensável que elas sejam previamente submetidas a um longo processo de sazonalamento, seguido de uma lavagem e do peneiramento em malha de abertura 200 μm . Esse procedimento deve ser aferido por meio da análise do resíduo em malha de 45 μm (325 *mesh*), verificando-se o teor de enxofre. Se a quantidade de SO_2 resultante da decomposição da pirita for elevada, poderá ocorrer a condensação e a formação de enxofre nas paredes do forno. Esse enxofre, ao compor-se com a umidade do ar, gera ácido sulfúrico que irá atacar as partes metálicas do forno. Já o óxido de ferro (Fe_2O_3), em atmosfera redutora, geralmente entre 1000 e 1250°C, irá formar um novo mineral, branco, de acordo com as reações seguintes:



9.2.3 Pirolusita e goetita

A pirolusita (MnO_2) e a goetita (Fe(OH)_2) são impurezas por vezes presentes nas argilas e que se manifestam na segunda queima sob a forma de pintas escuras sob o esmalte. Se a incidência dessas impurezas for elevada, a matéria-prima hospedeira deve ser substituída por outra.

9.2.4 Matéria orgânica e carvão

Algumas argilas, como as denominadas *ball clays*, são portadoras de elevados teores de matéria orgânica vegetal e de partículas carbonosas. Um típico exemplo brasileiro é a Argila São Simão, há décadas utilizada na indústria de louça sanitária e de mesa. Essa argila apresenta restos de turfa, areia quartzosa fina e partículas de carvão. Antes do uso, essas argilas devem ser submetidas a uma criteriosa lavagem e a um peneiramento em malha ABNT 120. Contudo, se as impurezas orgânicas ainda estiverem presentes na matéria-prima, poderão provocar o surgimento de bolhas e buracos durante a queima da peça cerâmica, devido ao desprendimento de gases (CO , CO_2 , H_2). Embora raramente ocorra na louça de mesa, a presença dessas impurezas poderá provocar o surgimento do defeito conhecido como “coração negro” – um núcleo escuro no centro do corpo cerâmico – e com ele um inchamento da peça. Essa deformação decorre da redução dos óxidos de ferro e silício pelo carbono (carvão) a altas temperaturas, com a formação dos óxidos de carbono e abundante fase vítrea, a qual impede a saída dos gases.

A solução para esses defeitos, além da lavagem da argila, é alterar a curva de queima, prolongando o período de pré-aquecimento e adiando, por conseguinte, o ponto de amolecimento do esmalte.

9.2.5 Mica moscovita e mica biotita

O feldspato proveniente de pegmatitos traz consigo a mica moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$), que geralmente é eliminada por flotação no beneficiamento do feldspato. Porém, se partículas de mica estiverem presentes no corpo cerâmico, devido a sua elevada refratariedade e estrutura lamelar, elas se abrirão, provocando pequenas crateras ou buracos na superfície da peça cerâmica.

A mica biotita ($\text{K(Mg,Fe)}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$) possui uma estrutura laminar semelhante à da mica moscovita. Todavia, a presença da mica biotita pode acarretar em problemas mais graves para a porcelana, pois sua cor de

queima é escura em função da presença do ferro em sua composição.

Uma amostragem rigorosa do feldspato no recebimento, com a elaboração dos corpos de prova para teste, é imprescindível para minimizar a ação deletéria da mica.

9.2.6 Quartzo

Na formulação da massa cerâmica, a sílica entra sob a forma de quartzo ou areia de quartzo. A sílica apresenta duas variedades cristalinas: uma denominada quartzo- α , em temperaturas inferiores a 573°C, e outra, quartzo- β , em temperaturas superiores a 573°C. A presença do quartzo, como matéria-prima não plástica, diminui a plasticidade da massa cerâmica e a retração da peça na secagem, reduzindo os riscos de formação de trincas. Por outro lado, diminui a resistência mecânica da peça cerâmica a verde e a seco, favorecendo as quebras. Na queima, o quartzo- α dilata de modo regular e uniforme até 573°C, ocorrendo sua transformação para quartzo- β , com um rápido aumento de volume e com uma expansão linear na ordem de 0,7%. Completando-se o patamar na temperatura máxima de queima, tem início o ciclo de resfriamento. Cuidado especial deve-se ter aos 573°C, pois, nessa temperatura, ocorre a inversão do quartzo ($\beta \rightarrow \alpha$), com a conseqüente contração de volume. Essas inversões de fase podem provocar trincas na peça cerâmica. Por essa razão, a curva de queima deve ser estabelecida considerando essas mudanças volumétricas, desacelerando-se a taxa de resfriamento e/ou mantendo-a com novos patamares.

9.3 DEFEITOS DEVIDO À PREPARAÇÃO DA MASSA

Além das impurezas advindas das matérias-primas, como explicado anteriormente, outras impurezas podem ser incorporadas nas diferentes etapas de preparação da massa em razão, por exemplo, da manutenção de equipamentos.

A Figura 9.2 apresenta uma contaminação severa com óleo proveniente da manutenção de uma máquina de *roller*. Nesse caso, o óleo incorporado na massa volatilizou durante a queima, liberando gás e comprometendo a qualidade do prato. Esse incidente reforça a importância de treinamentos e orientações sobre o risco de possíveis fontes de contaminações dentro de uma indústria cerâmica.



FIGURA 9.2 Bolhas sob o esmalte em prato, após a queima de massa contaminada com óleo da manutenção do *roller*.

Os principais defeitos relacionados às diferentes etapas de preparação de massa são descritos a seguir.

9.3.1 Moagem

No carregamento dos moinhos de massa, junto com as matérias-primas, podem ser introduzidos restos de embalagens plásticas e de papelão, fragmentos de madeira dos paletes, fragmentos de borracha da vedação dos moinhos e fragmentos metálicos dos mais diversos – pregos, lascas de ferramentas, etc. Essas impurezas irão se incorporar na massa durante a moagem, mas, em grande parte, serão eliminadas pelo peneiramento e deferrização da barbotina no descarregamento do moinho. Não obstante, as impurezas passantes na peneira e/ou não eliminadas na deferrização poderão causar manchas pretas pontuais e buracos durante queima.

9.3.2 Atomização e silos de massa filtro prensagem e extrusão

Um bico injetor desregulado projeta barbotina nas paredes do atomizador, formando placas que eventualmente se soltam e são incorporadas à massa atomizada, que é transportada para os silos de armazenamento. Nos silos de massa atomizada, devido ao calor da massa, pode haver emanação e condensação de vapor, o qual irá formar grumos de massa (aglomerados) e/ou oxidar as partes metálicas dos silos. Na alimentação das prensas isostáticas, esses aglomerados e/ou ferro oxidado podem ser incorporados no corpo cerâmico conformado. Posteriormente, na queima, podem surgir pintas, grumos ou buracos na peça.

9.3.3 Filtro prensagem e extrusão

Para a conformação no estado plástico, a barbotina passa no filtro-prensa para se obter a “bolacha”, a qual é extrudada para a formação dos tarugos de massa. Uma manutenção descuidada do filtro-prensa poderá incorporar na bolacha fragmentos de panos das placas (mangas) filtrantes. Ocasionalmente, na extrusão, restos de massa seca presos nas paredes da extrusora poderão ser incorporados à massa dos tarugos. Além disso, um mau funcionamento do vácuo da extrusora poderá incorporar ar, causando a esfoliação dos tarugos. Nesse aspecto, especial atenção deve ser dada à folga entre a hélice e a parede do tubo de extrusão. A presença de fragmentos mais secos de massa ou de pedaços do pano de mangas filtrantes no corpo da peça cerâmica conformada irá provocar a formação de trincas e grumos na etapa de secagem.

9.4 DEFEITOS DEVIDO À CONFORMAÇÃO

Conforme vimos no Capítulo 4, a conformação das peças cerâmicas pode se dar sob a forma de barbotina, sob a forma plástica e sob a forma de pó atomizado.

9.4.1 Defeitos na conformação sob a forma plástica

A conformação plástica pode se dar por torneamento externo (*jigging*) e por torneamento interno (*jolleying*) usando moldes de resina polimérica ou de gesso. A massa cerâmica deve apresentar resistência mecânica maior ou igual a 30 kgf/cm², umidade de 22 a 24%, retração de secagem da ordem de 3 a 4% e uma boa plasticidade. Não obstante essas condições, o tarugo extrudado pode conter, em maior ou menor grau, certa orientação espiralada (Figura 9.3), como um rocambole.

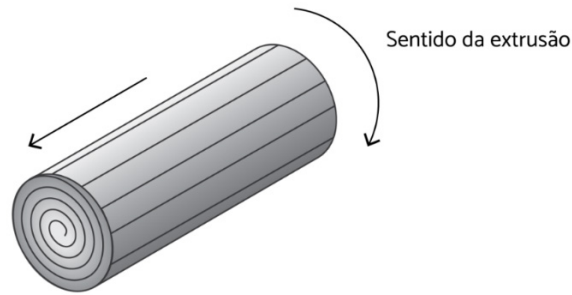


FIGURA 9.3 Orientação de conformação no tarugo extrudado.

Quando o tarugo é cortado na harpa, o disco ou a bolacha para a conformação carrega consigo a orientação produzida no tarugo. Por isso, os tarugos que saem da extrusora e são dispostos sobre um cavalete para uso nos *roller heads* devem ser marcados com uma flecha indicando o sentido de sua extrusão. Assim, a bolacha assentada sobre a forma de gesso no *roller*, carregando aquela orientação, deve girar no mesmo sentido. Caso contrário, poderá ocasionar tensões que resultarão em trincas ou quebras nas peças na secagem ou no forno de primeira queima (chacotamento). A Figura 9.4 esquematiza como exemplo o que ocorre com três pontos em diferentes posições na bolacha na conformação de um prato.

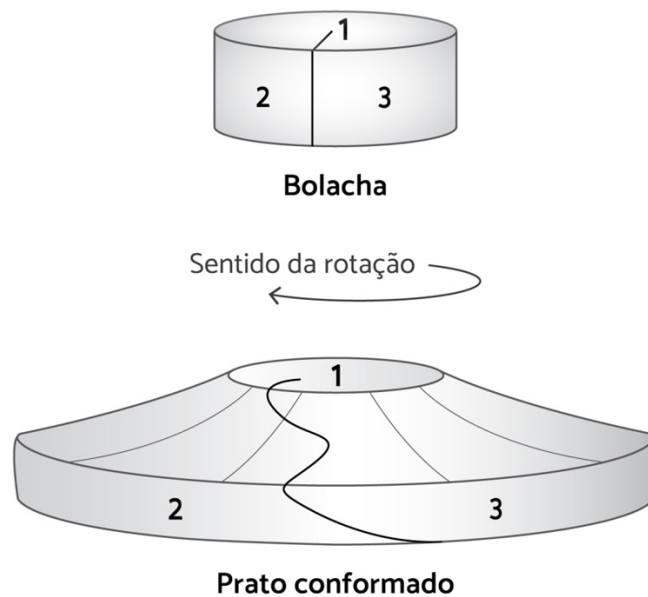


FIGURA 9.4 Efeito da deformação plástica de uma bolacha no *roller*, na conformação de um prato.

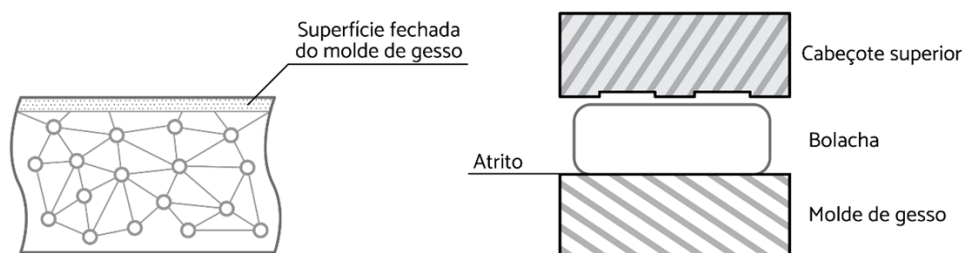


FIGURA 9.5 Superfície fechada do molde de gesso e falta de aderência da bolacha.

Quando se utilizam moldes de gesso novos, um importante aspecto a ser considerado é a superfície “fechada” do molde devido à cristalização. Esse efeito diminui a aderência da bolacha na superfície do molde (Figura 9.5), provocando imperceptíveis movimentos (deslizamentos) e, conseqüentemente, trincas nas etapas de secagem e chacoalhamento.

Alguns *roller heads* têm um dispositivo para torner a bolacha já disposta sobre o molde de gesso antes da conformação pelo cabeçote superior. Esse dispositivo, denominado “lastrador” (Figura 9.6), tem a função de destruir a eventual orientação das partículas no corpo da bolacha, conforme desenho esquemático na respectiva figura.

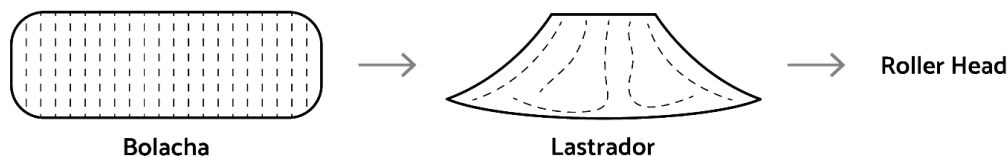


FIGURA 9.6 Lastrador para destruir a orientação das partículas na bolacha.

Essa ação é particularmente importante, tendo em vista as diferentes espessuras do fundo da aresta e das bordas do prato, as quais concentram diferentes esforços de deformação, na secagem e na queima, os quais podem resultar em trincas, rachaduras e quebras.

No processo de conformação de canecas, xícaras, tigelas, saladeiras, entre outras, em que o torneamento é interno, a bolacha é colocada no interior da cavidade do molde de gesso. Um cabeçote giratório aquecido comprime a massa contra o fundo e as paredes do molde, dando o formato da peça cerâmica. Devido à diferença de rugosidade entre o cabeçote – geralmente de aço inox ou liga de alumínio – e as paredes do molde de gesso, a peça cerâmica conformada poderá apresentar um acabamento diferenciado entre o interior, mais liso, e o exterior, mais rugoso. Dependendo da espessura da parede da peça conformada, podem se estabelecer tensões que irão gerar trincas ou quebras na secagem e/ou na queima devido à retração diferencial.

9.4.2 Defeitos na conformação sob a forma de barbotina

A limpeza dos moldes de gesso, tanto abertos quanto fechados, removendo a poeira e os restos de massa da colagem, é fundamental para evitar o surgimento de pintas e grumos na superfície da peça cerâmica conformada.

Especial atenção deve ser dada às propriedades da barbotina: densidade, viscosidade, sólidos em suspensão (% de água) e tensão superficial. Além disso, deve-se observar a presença, nas matérias-primas, de íons floculantes, como Ca^{++} , Mg^{++} e Al^{+++} , os quais diminuem a ação dos defloculantes.

Desse modo, a atenção sobre esses parâmetros da barbotina nos dão os seguintes indicativos:

- Densidade: uma densidade muito baixa, um baixo teor de sólidos em suspensão e um elevado percentual de água, irão retardar a formação de parede e encharcar o molde de gesso. Uma densidade muito elevada, indicando um elevado teor de sólidos em suspensão e um baixo percentual de água, irá dificultar o movimento da barbotina durante o preenchimento do molde de gesso, gerando uma sobreposição de camadas e produzindo uma exfoliação.
- Viscosidade: uma viscosidade muito alta da barbotina poderá englobar ar durante o enchimento dos moldes de gesso, originando bolhas.
- Geometria da peça: peças cerâmicas de formato complexo, como sopeiras, cafeteiras, entre outras, com alça, bico ou relevos, podem apresentar pontos com falta de barbotina e/ou presença de bolhas de ar.
- Desmoldagem: o uso inadequado de instrumento de corte de rebarbas antes e depois da desmoldagem pode ocasionar fissuras na peça cerâmica. A desmoldagem é uma operação que exige do operário

experiência e cuidado, sob pena de gerar fissuras na peça cerâmica.

- Colagem de alças, asas e puxadores: essas pequenas partes devem ser conformadas com a mesma barbotina das peças a que serão aplicadas, observando que ambas apresentem um teor de umidade muito próximo, caso contrário poderão surgir bolhas e/ou fissuras na sua interface. O uso de pincel úmido para remover o excesso de cola pode criar uma umidade diferencial, a qual provocará fissuras e, até mesmo, o descolamento da asa, alça ou puxador (Figura 9.7).

Na conformação por injeção a alta pressão, poderá ocorrer a formação de bolhas de ar e fissuras, assim como na colagem convencional. Na maioria das vezes, essas bolhas e fissuras são uma consequência de problemas oriundos da preparação da barbotina e da velocidade de preenchimento dos moldes, uma vez que os parâmetros técnicos na injeção são ainda mais rígidos do que na colagem em molde de gesso. Os principais defeitos de colagem são descritos na Figura 9.8.



FIGURA 9.7 Caneca mostrando defeito de "asa deslocada".

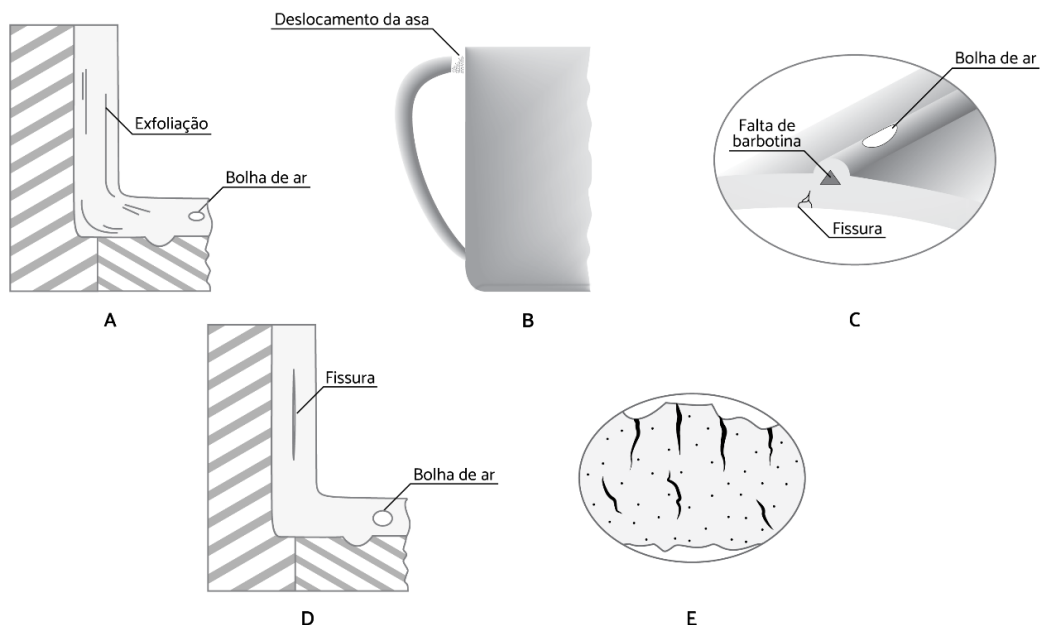


FIGURA 9.8 (A) Exfoliação e bolha de ar devido à elevada viscosidade ou alte densidade da barbotina; (B) Descolamento de asa da caneca devido à retração diferencial de secagem; (C) Presença de fissura, bolha de ar e mau preenchimento do molde fechado, devido à barbotina muito viscosa; (D) Presença de fissura e bolha de ar em peça cerâmica injetada, devido à barbotina muito densa, viscosa ou tempo de enchimento insuficiente; (E) Vista aumentada de uma superfície de corte de rebarba com instrumento ou manuseio inadequados, gerando microfissuras.

9.4.3 Defeitos na conformação sob a forma de granulado

A massa atomizada é introduzida no estampo da prensa isostática sob pressão pneumática. Se a massa estiver muito úmida, poderá grudar no estampo e, quando a peça cerâmica for extraída, poderão se formar microtrincas. Se a massa estiver muito seca (baixa plasticidade do atomizado), poderá ocorrer a laminação na peça conformada e uma baixa resistência mecânica a verde. Uma excessiva quantidade de partículas (grânulos) finas pode provocar a laminação na peça cerâmica conformada, e restos de massa no molde podem formar grumos ou buracos. Esses casos são ilustrados na Figura 9.9.



FIGURA 9.9 (A) Prato com laminação; (B) Prato com grumos e buracos.

9.5 DEFEITOS DEVIDO À SECAGEM

A etapa de secagem das peças cerâmicas conformadas pode ser a mais crítica no processo de fabricação de louça de mesa. A secagem é realizada por transmissão de calor por condução, radiação e convecção. Da superfície da peça cerâmica, em processo de secagem para o seu interior, o calor é transmitido por condução. O caminho inverso é percorrido pela água ou pelo vapor. Variações nos fenômenos de transporte, de calor e de massa, aliadas a heterogeneidades na microestrutura do corpo, podem levar a defeitos, principalmente se a secagem foi muito rápida. No Capítulo 5, foram abordadas as questões mais importantes relacionadas à secagem das peças cerâmicas.

Na conformação plástica de peças cerâmicas, como pratos e canecas, com o emprego de moldes de gesso, esses moldes dificultam a secagem, que deverá ser realizada em duas etapas. Na primeira etapa, a secagem da peça acoplada ao molde de gesso é realizada em baixas temperaturas até o ponto em que a água de retração é totalmente removida – ponto chamado de “ponto crítico de secagem” (perda de 5 a 15% de líquido). A segunda etapa de secagem inicia após a desmoldagem das peças cerâmicas, isto é, após a remoção das peças dos moldes de gesso e a sua colocação no secador para a secagem final a uma temperatura mais elevada. É sabido que as massas cerâmicas com elevado teor de argilas (plásticas), como o grês, por exemplo, exigem um tempo de secagem mais longo do que o utilizado na secagem de porcelanas. Na Tabela 9.1, apresentam-se as umidades inicial e final em peças conformadas com diferentes massas cerâmicas.

TABELA 9.1 Umidade inicial e final de peças cerâmicas de diferentes produtos.

Massas e tipos de cerâmicas / Umidade (%)	Inicial	Desmoldagem	Final
Porcelanas			
Planas moldadas	20 – 21	12 – 14	1,5 – 2
Ocas moldadas	23 – 27	16 – 18	1,5 – 2
Ocas coladas	31 – 32	18 – 20	1,5 – 2
Faiança/Grês			
Planas moldadas	21,5 – 22,5	2 ou 14 – 16*	1,5 – 2
Ocas moldadas	22,5 – 23,0	2	—
Ocas coladas	28-30	2	—

* depende do tamanho da peça

Fonte: Adaptada de Avgustinik, 1983.

Os defeitos mais comuns que aparecem na secagem são as trincas. O surgimento de um defeito na secagem pode ser uma consequência do modo que a secagem é executada, ou seja, as trincas são causadas por uma secagem muito rápida, especificadamente, pela saída muito rápida da água/vapor da peça. No entanto, a conformação e o transporte das peças de um setor a outro na fábrica podem igualmente gerar tensões que originam trincas durante a secagem. De outro modo, as tensões podem aparecer, gerando trincas, somente na queima. Toda deformação que surgir na secagem, geralmente em razão da falta de apoio de uma peça, tende a se agravar durante a queima, de modo ser recomendável que a peça seja rejeitada antes da queima (Sacmi, 2010).

9.5.1 Os defeitos de secagem

Produtos diferentes vão apresentar diferentes tipos de defeitos, mas, em geral, o aparecimento de trincas decorre da retração diferencial que acontece na peça. Muitas vezes, o aparecimento de um defeito não se deve somente a uma causa única, mas sim a um conjunto de fatores que levam ao seu surgimento (Orts, 2021). Simplificadamente, as principais causas dos defeitos são:

- Diferentes taxas de secagem ao longo da superfície da peça;
- Variação no conteúdo de água em diferentes regiões da peça;
- Alinhamento das partículas (lamelares) de argila.

Louças que apresentam variações de espessura apresentam um grau de dificuldade maior no controle de secagem e são mais propícias a desenvolverem trincas. Conseqüentemente, a espessura da peça deve ser o mais constante possível, ou seja, o formato da peça deve ser bem estudado. O uso de chamote diminui a retração de secagem, o que pode resolver muitos problemas de secagem. No entanto, a diminuição da plasticidade e da resistência da peça a verde, em consequência da adição de chamote, em alguns casos, pode manter ou mesmo intensificar o efeito deletério de alguns defeitos, principalmente os defeitos advindos de tensões residuais geradas no torneamento.

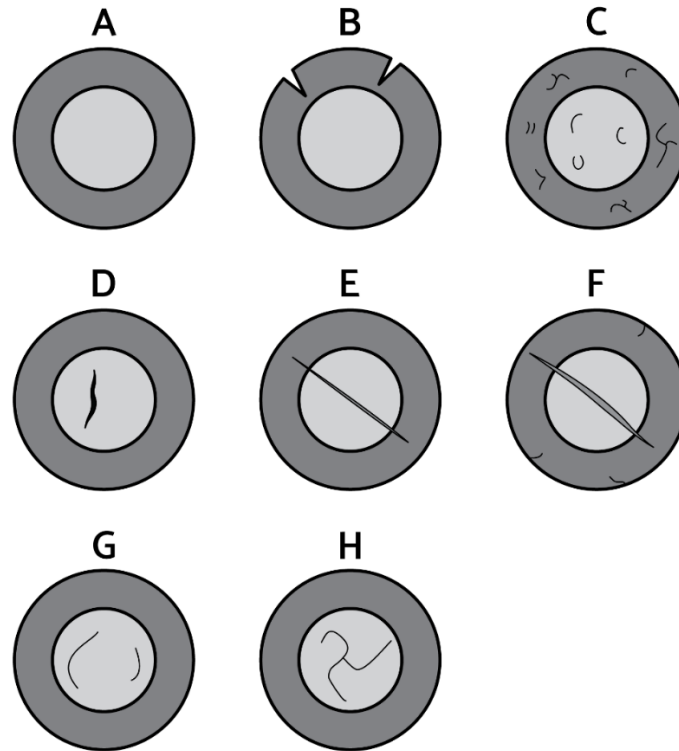


FIGURA 9.10 Principais defeitos em um prato. A) Prato sem defeito. B) Trincas nas bordas. C) Trincas ao redor de aglomerados. D, E e F) Trincas no centro. G e H) Trincas seguindo a direção de torneamento.

Os pratos de mesa apresentam diversos casos de defeitos oriundos da diferença da taxa de secagem entre a borda e o centro do prato. As bordas são a primeira parte a secar, em razão de sua maior área superficial e menor espessura. Quando a secagem procede rapidamente e a retração for de modo desigual, aparecem trincas nas bordas do prato (Figura 9.10A e B). Se as bordas resistirem às tensões de secagem, as trincas podem aparecer no fundo do prato (Figura 9.10D a H) como uma simples rachadura ou de forma circular – seguindo o modo de conformação por torneamento (*jiggering*). Esse defeito pode ser também uma consequência da baixa resistência da massa e da falta de regulagem do equipamento. Trincas que surgem ao redor de aglomerados são mostradas na Figura 9.10C, com dimensões ampliadas.

Há casos em que as tensões não levam à formação de trincas, mas podem causar o empenamento do item: se as bordas secarem primeiro, o centro do prato tende a ficar arqueado para cima (Figura 9.11B); se o fundo demorar mais a secar do que as bordas, ele cai, de maneira que o prato fica instável em contato com a mesa (Figura 9.11C) (Rado, 1988). Esse defeito pode ser corrigido a partir de algumas contramedidas, como um reforço na estrutura ou uma variação na geometria do prato, de modo a compensar as deformações que ocorrerão na queima. Observa-se que esses defeitos podem ocorrer mesmo com a secagem dos pratos sobre os moldes de gesso, com uma taxa de secagem relativamente baixa, já que essa taxa é limitada pela máxima temperatura de secagem dos moldes ($\sim 45^{\circ}\text{C}$).

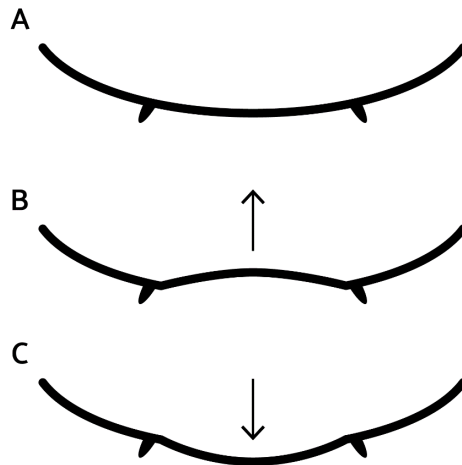


FIGURA 9.11 (A) Prato regular; (B) Arqueado para cima; (C) Arqueado para baixo.

Xícaras e canecas podem apresentar defeitos semelhantes aos dos pratos. Pequenas trincas, geralmente nas bordas, são associadas a uma retração não uniforme (Figura 9.12B). A Figura 9.12C mostra trincas circulares que aparecem no fundo da caneca em decorrência das tensões originadas no torneamento. Outro defeito comum em canecas é a falta de cilindricidade do bocal, normalmente associado a uma tensão não uniforme na conformação. Esse defeito pode ser remediado ao se utilizar um "anel" (ou semicone) de gesso ou de metal durante a secagem.

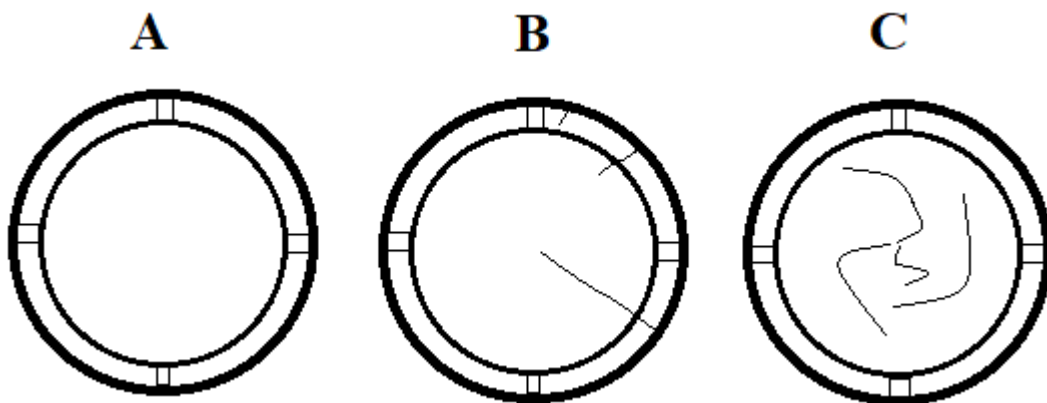


FIGURA 9.12 Desenho esquemático mostrando o lado externo do fundo de uma caneca. A) Caneca sem defeito. B) Defeitos radiais. C) Defeitos Circulares.

9.6 DEFEITOS DEVIDO À ESMALTAÇÃO

Independentemente da técnica de esmaltação empregada, no contato da barbotina de esmalte com a peça porosa, ocorre a passagem de água para a peça cerâmica por efeito da sucção capilar dos poros, deixando as partículas de esmalte aderidas na superfície do corpo. A capacidade de sucção do corpo é que permite a aplicação do esmalte, sendo igualmente responsável pela aderência do esmalte à peça cerâmica, pela textura da camada que se forma na superfície e pelo tempo de secagem dessa camada. Portanto, a temperatura da peça cerâmica, a qual influencia na fluidez da água, e a limpeza de sua superfície, que deixa os poros "livres", são elementos importantes no processo de esmaltação.

Os defeitos que surgem no produto acabado podem ter origem no desenvolvimento do esmalte e/ou na técnica de esmaltação.

9.6.1 Defeitos relativos ao desenvolvimento do esmalte

Contaminação e impurezas no esmalte: matérias-primas não beneficiadas e esmalte não deferrizado e peneirado podem ser portadores de partículas de óxidos de ferro e cobalto, de cobre metálico, de alumínio, entre outras, que irão produzir, na superfície esmaltada, pintas coloridas ou pontos não fundidos. Do mesmo modo, a poeira ambiental e o pó sobre a peça cerâmica também são fontes de contaminação. Outras formas de contaminação podem ter origem na etapa de moagem do esmalte, principalmente no carregamento do moinho ou oriundas do desgaste do revestimento e dos corpos moedores.

Bolhas, crateras e pinholes: esses são defeitos muito frequentes na louça de mesa, sobretudo *pinholes* (ou “furos de agulha”), e estão intimamente relacionados com a natureza do corpo cerâmico e do esmalte, bem como com a técnica de aplicação e a curva de queima. A tensão superficial e a viscosidade do esmalte, na temperatura de maturação, são as propriedades que mais têm relação com esses defeitos. Durante a queima, na temperatura em que o esmalte está fundido (e quando sua viscosidade é elevada), pode ocorrer a geração de gases e bolhas devido a reações térmicas dos componentes do corpo cerâmico (matéria orgânica, carbonatos, sulfetos) que não se decompuseram nas etapas precedentes. Bolhas podem ocorrer também pelo ar presente na porosidade que fica retido no esmalte.

Os gases e o vapor d'água, ao saírem, provocam a formação de um poro que irá permanecer na peça cerâmica acabada, se a viscosidade do esmalte durante a queima não for a adequada. O tamanho e a quantidade dos poros vão depender da natureza dos componentes da massa cerâmica, das reações de sinterização e da viscosidade e da tensão superficial do esmalte. A ocorrência mais frequente (defeitos) é de *pinholes* (Figura 9.13), cuja presença, na louça de mesa, deve ser analisada com extremo cuidado. Por vezes, os *pinholes* (quando formam poros conectados à superfície) podem se aprofundar até o corpo cerâmico e alojar bactérias de difícil remoção que são deletérias à saúde. Outro aspecto, a ser considerado, é a espessura da camada de esmalte aplicada, a qual influi no tamanho e na quantidade de bolhas retidas. Nesse sentido, é procedimento recomendável, após testes, estabelecer o peso em gramas de esmalte a ser aplicado em cada modelo de peça cerâmica (prato raso, prato fundo, xícara, caneca, sopeira).



FIGURA 9.13 Ocorrência de *pinholes* em cerâmica de mesa.

Cristalizações e matizações: por vezes, as peças cerâmicas esmaltadas saem do forno sem brilho ou completamente mates. As causas principais são atribuídas à:

- Elevada absorção do corpo cerâmico chacoado. Como consequência, apenas uma fina camada de esmalte recobre a peça. Isso é particularmente observado em massas cerâmicas de elevado teor de quartzo;
- Composição do esmalte. Sua influência é maior quando a presença de materiais voláteis é significativa, o que ocasiona a perda de brilho, dependendo do ciclo e da temperatura de queima;
- Presença de fases insolúveis. Decorre da moagem deficiente e/ou do teor elevado de resíduo em malha ABNT 325, composto de sílica, cal, alumina, entre outros, os quais provocam a perda de brilho;
- Imiscibilidade líquida com separação de fases durante o resfriamento. Isso produz um aspecto leitoso e mate no esmalte (Figura 9.14).



FIGURA 9.14 Esmalte com aspecto mate.

Retração do esmalte: a falta de aderência do esmalte na superfície da peça cerâmica esmaltada provoca, na queima, o surgimento de áreas retalhadas/trincadas ou falta de cobertura do esmalte (Figura 9.15).



FIGURA 9.15 Peça queimada com falha de esmalte.

As causas mais prováveis do defeito de retração do esmalte são:

- Presença de pó, pingos de óleo ou graxa na superfície da peça cerâmica;
- Espessura desuniforme da camada de esmalte, a qual provoca uma secagem diferencial entre as bor-

das (de pratos e xícaras) e o restante do corpo cerâmico;

- Elevados teores de caulim ou argila no esmalte, o que dificulta a absorção do esmalte pela peça seca ou chacoçada;
- Moagem excessiva do esmalte;
- Presença de matizantes, como óxido de zinco, ou opacificantes, como o silicato de zircônio, que aumentam a viscosidade e a tensão superficial do esmalte fundido.

Gretagem e lascamento: esses defeitos resultam da falta de acordo dilatométrico entre o esmalte e o corpo cerâmico. A gretagem (Figura 9.16) tem o aspecto de uma rede capilar na superfície esmaltada, visível na peça cerâmica logo na saída do forno. Porém, ocasionalmente, a gretagem somente vai aparecer após certo tempo de uso da peça cerâmica. A gretagem se produz quando o esmalte, na temperatura ambiente, está submetido a um esforço de tração pelo suporte cerâmico, devido à contração do esmalte, a qual é superior àquela do corpo cerâmico durante a etapa de esfriamento no forno. Contrariamente, se na etapa de resfriamento o suporte se contrai mais do que o esmalte, esse fica submetido à compressão, produzindo lascamentos (quando a compressão é excessiva). Experimentos de laboratório mostraram que a resistência dos esmaltes à tração é da ordem de 400-500 kg/cm², e a resistência à compressão é da ordem de 10.000 kg/cm², o que explica por que a gretagem é muito mais frequente do que o lascamento. Por vezes, em peças cerâmicas para a decoração, a gretagem é um defeito provocado, sendo utilizado o termo "craquelê" (*craquelê*).



FIGURA 9.16 Aspecto visual da superfície esmaltada gretada.

Esmaltes muito refratários ou fundentes: peças cerâmicas esmaltadas apresentando superfícies rugosas podem resultar de esmaltes excessivamente refratários. De outro modo, as peças cerâmicas apresentando a superfície esmaltada com grande quantidade de bolhas podem resultar de esmaltes excessivamente fundentes. Em ambas as situações, a composição do esmalte e sua temperatura de maturação devem ser analisados.

9.6.2 Defeitos relativos à aplicação do esmalte

Bolhas na barbotina do esmalte: uma agitação muito vigorosa do esmalte durante sua aplicação pode provocar a formação de bolhas e, até mesmo, espuma, que irão permanecer na camada aplicada, podendo gerar crateras no produto queimado.

Peça chacoçada suja: partículas de pó, óleo ou graxa causam falha de esmalte, a qual só aparece após a queima.

Grumos: o recipiente que contém o esmalte em uso, além de um agitador, deve ser dotado de peneira e bomba de recirculação do esmalte para reter as impurezas. Não obstante, por vezes, aglomerados de massa e esmalte se depositam na camada de esmalte, formando grumos (Figura 9.17).



FIGURA 9.17 Grumos de esmalte depositados na superfície interna da peça esmaltada.

Riscos: o manuseio e o deslocamento das peças esmaltadas antes da queima podem fazer com que elas se toquem ou encostem na mobilha do forno, provocando arranhões.

Baba e ondulações: esses defeitos aparecem, nas arestas das peças esmaltadas, por acumulação do esmalte (babas) e, no corpo da peça, por escorrimento do esmalte (ondulações). Nesses casos, deve-se controlar a viscosidade e a densidade do esmalte e examinar a técnica de esmaltação adotada (Figura 9.18)



FIGURA 9.18 Esmalte escorrido.

Manchas e falhas: na aplicação de esmalte por aerógrafo, as causas dos defeitos mais frequentes são:

- Queda de gotas sobre a peça esmaltada, originando manchas após a queima;
- Falhas de aplicação devido às obstruções dos bicos do aerógrafo;
- Ângulo inadequado do leque de aplicação, que pode realizar uma aplicação diferencial de esmalte na peça, ocasionando uma tonalidade diferente no esmalte após a queima.

Marcas de dedos: por vezes, na esmaltação por imersão manual das peças cerâmicas chacotadas, permanecem áreas com escassa cobertura de esmalte e, até mesmo, com impressões digitais do operador de esmaltação. Para essa técnica de esmaltação, a barbotina de esmalte deve apresentar uma distribuição granulométrica extremamente fina (resíduo de 0,05-0,1% em peneira de abertura 45 μm) e densidade e viscosidade baixas.

9.7 DEFEITOS DEVIDO À DECORAÇÃO

O primeiro processo de decoração de peças cerâmicas e que ainda hoje é executado em todos os recantos do mundo, desde os primitivos até os mais sofisticados, é o manual. Nesse processo, contemplam-se diversos modos de decorar, desde a gravação com baixos relevos até a pintura artística, ambos encontrados, inclusive, nas grandes empresas produtoras de louça de mesa.

Ao longo da história das civilizações, o homem foi descobrindo o efeito decorativo resultante da aplicação de cores sobre as peças cerâmicas conformadas e queimadas. Em determinada época, chegou a um extraordinário domínio das matérias-primas e dos processos de decoração, os quais não cessam de evoluir. Contudo, a base do material decorativo continua a mesma: uma matéria-prima fundente associada a um pigmento, esse, geralmente, um óxido de metal. No Capítulo 8, apresentamos os principais meios de decoração utilizados na decoração cerâmica. Vejamos os defeitos associados aos principais processos de decoração.

Defeitos associados à decoração por serigrafia: a serigrafia pode ser direta, através de uma tela serigráfica, ou indireta, através de uma membrana elástica que recolhe a decoração serigrafada e a imprime sobre a peça cerâmica. A decoração por serigrafia, na indústria da louça de mesa, face a baixa produtividade e complexidade do processo, inicialmente teve pouca difusão. No entanto, o desenvolvimento de máquinas mais eficientes, por tampografia, trouxe novo impulso a essa técnica decorativa. Todavia, alguns defeitos permanecem os mesmos. Assim, em relação à serigrafia, de uma forma geral, os defeitos mais comuns são:

- Falhas na decoração: podem ocorrer em razão do uso de tela serigráfica (ou tampão) suja; da falha na alimentação de esmalte sobre a tela; de esmalte com elevada densidade; e de falhas na confecção da tela serigráfica.
- Decoração borrada: decorre do emprego de tela serigráfica desajustada e/ou da densidade muito baixa do esmalte.
- Riscos de espátula: geralmente é devido ao uso de espátula grosseira ou de tela serigráfica mal tensionada que deixa passar tinta em excesso.
- Variação de tonalidade: Deriva de diversas causas, como erros na preparação do esmalte, afetando sua composição, viscosidade ou densidade; variação na pressão da espátula; desgaste da tela serigráfica e diferença na espessura das peças.

Defeitos associados à decoração por decalcomania: esse processo de decoração pode ser executado manualmente ou automaticamente. Em ambas as situações, os defeitos decorrentes podem ser considerados os mesmos:

- Decoração deslocada: descuido na aplicação do decalco e na fixação com a espátula, deixando o desenho decorativo desalinhado com as bordas da peça cerâmica (pratos, saladeiras, travessas).
- Bolhas na decoração: falta de alisamento do decalco com a espátula, no momento da colocação.
- Decoração "fervida": erro na escolha do decalco. Decalco de baixa temperatura queimado em alta temperatura.
- Tonalidade alterada: a falta de homogeneidade térmica do forno de decoração e/ou a curva de queima desajustada podem resultar em cores de diferentes tonalidades nas peças.

Defeitos associados à decoração por filetagem: a decoração por filetagem, geralmente manual, emprega metais

nobres, tais como o ouro, a prata e a platina. Na produção em grande escala, são empregadas máquinas filetadoras (Figura 9.19). Os principais defeitos são:

- Filete descentralizado: a peça cerâmica não é perfeitamente circular ou está mal posicionada no suporte.
- Filete não homogêneo: pressão diferencial do pincel, no processo manual, ou bico do aerógrafo desregulado, na máquina filetadora. Esse defeito decorre também da presença de pó ou de óleo na superfície do prato.

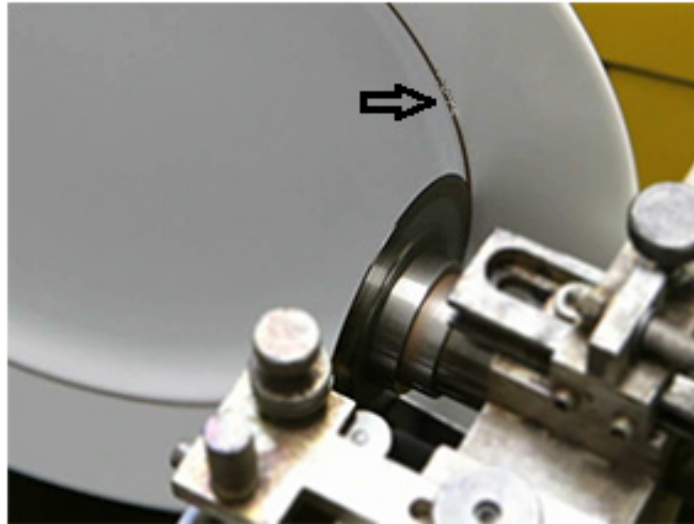


FIGURA 9.19 Falha na aplicação por filetagem.

Defeitos associados à fotocerâmica: inicialmente a fotocerâmica encontrou larga aplicação na decoração tumular, com predomínio do "preto e branco", e da cor sépia. A chegada da fotografia colorida deu novo impulso a essa aplicação. O advento de brindes promocionais criou um nicho de mercado excepcional. Os defeitos associados a essa técnica de decoração são aqueles inerentes aos processos de revelação fotográfica: imagem fora de foco, borrões e riscos. Quando são usadas imagens coloridas, a fixação no suporte cerâmico se dá através da queima a 700-800°C.

Defeitos associados à decoração manual: o processo de decoração manual foi o primeiro a ser empregado na fabricação de artigos cerâmicos decorativos. Na louça de mesa, para suprir a demanda, muitas empresas criaram escolas de pintura para a formação de mão de obra qualificada. Ao longo do tempo, foram sendo incorporadas algumas técnicas auxiliares à decoração manual, tais como "máscaras", "estampos", "pó de carvão", entre outros.

Os defeitos que surgem nesse processo de decoração limitam-se a borrões ou distorções na imagem, em decorrência da sobreposição de esmaltes, de diferenças de tonalidade nas imagens e filigranas, da falta de simetria nas figuras e de traçados não homogêneos.

Defeitos associados à decoração sobre-esmalte: também conhecida como terceira queima ou "baixo fogo" (700-850°C), esse processo de decoração comporta desde a pintura a mão até a aplicação de decalco. Os defeitos que podem surgir nesse processo são:

- Esmalte escorrido: tendo em vista que a decoração é aplicada sobre a superfície esmaltada, pode faltar aderência na aplicação, ocasionando o escorrimento dos compostos da decoração.
- Decoração "rugosa-áspera": a temperatura de queima do composto de decoração ou do decalco pode ultrapassar a indicada para sua fusibilidade, fritando-os, ou seja, gerando pequenas bolhas de "fervura".
- Figura descentrada: a figura decorada a mão ou aplicada com decalco, por descuido ou por negligên-

cia, pode ficar deslocada no contexto da decoração.

Defeitos associados à decoração dentro-esmalte: os defeitos que aqui se apresentam decorrem de uma escolha inadequada da distribuição granulométrica do esmalte, da natureza dos óxidos corantes e/ou do ciclo de queima. Os defeitos mais comuns são a presença de *pinholes* e de microfissuras no esmalte.

Defeitos associados à decoração sobesmalte: os defeitos que surgem nesse processo de decoração são os mesmos encontrados nos demais processos: *pinholes*, trincas, furos e escorrimento do esmalte.

9.8 DEFEITOS DEVIDO À QUEIMA

A curva de queima das peças cerâmicas varia muito de empresa para empresa em função da composição da massa cerâmica, do esmalte e da decoração aplicada, das etapas de fabricação anteriores à queima e das características do produto acabado. Além disso, deve-se considerar o tipo de forno – se estático ou contínuo, elétrico ou a gás – e a atmosfera de queima, se oxidante e/ou redutora. Feitas essas observações, os principais defeitos associados à queima são discutidos a seguir.

Explosão de peças: quando peças, que por alguma razão, são enforadas com uma umidade residual acima da recomendada e são submetidas uma alta taxa de aquecimento. A eliminação da umidade, sob a forma de vapor, se dá de modo violento, explodindo a peça. Seus fragmentos inexoravelmente contaminam as peças ao redor. Portanto, o controle da umidade das peças antes da queima é extremamente importante (Figura 9.20).



FIGURA 9.20 Explosão de peça com consequente contaminação das peças ao redor.

Pinholes: a presença de impurezas na massa cerâmica (matéria orgânica, óxidos, hidróxidos, sulfetos e sulfatos, entre outros), cujas reações de decomposição provocam o desprendimento de gases, exige uma especial atenção à curva de queima selecionada, no sentido de que essas reações se completem antes que o esmalte se funda/amoleça e torne a superfície impermeável. Caso contrário, aparecerão na superfície esmaltada da peça diminutos furos (furos de agulha ou *pinholes*).

Trincas de pré-aquecimento e de resfriamento: por vezes, massas cerâmicas com elevado conteúdo de materiais plásticos (argilas) tornam as peças muito higroscópicas, provocando o surgimento de trincas, sobretudo nas bordas (pratos, travessas) na fase de pré-aquecimento. Doutra modo, um excesso de quartzo livre poderá originar

o surgimento de trincas na fase de resfriamento. Distingue-se as causas observando-se a superfície de fratura das trincas. No primeiro caso, as trincas são abauladas e arredondadas devido à penetração do esmalte fundido. No segundo caso, as extremidades são vivas e cortantes (Figura 9.21).

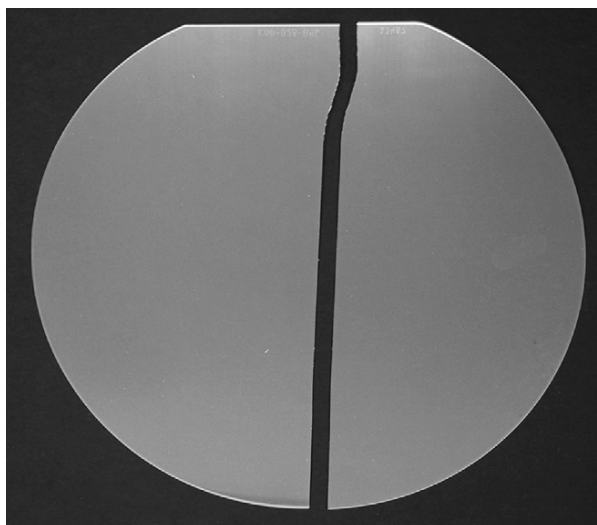


FIGURA 9.21 Trinca de resfriamento.

Pintas: as pintas originadas no forno podem ter diferentes aspectos. Escuras e irregulares (Figura 9.22), por ação da ferrugem metálica das estruturas do forno; pretas e arredondadas, devido ao material carbonoso formado nos bicos dos queimadores ou devido à poeira aspirada do ambiente para o ar de combustão dos queimadores; brancas e arredondadas, em razão das partículas do isolamento do forno; pretas e brilhantes, devido a fragmentos da mobília de carbetto de silício.



FIGURA 9.22 Pinta originada no forno.

Riscos e quebrados: resultam de um modo inadequado de colocação das peças na mobília do forno.

Diferenças de tamanho: podem ocorrer retrações diferenciais da queima de mesmas peças (por exemplo, pratos), colocadas em posições diferentes, em razão da curva térmica do forno. Peças colocadas próximas aos queimadores recebem mais calor do que aquelas posicionadas na parte central. Por outro lado, uma inadequada distribuição das peças, nos carros, pode dificultar a circulação do calor, resultando numa diferente intensidade de queima entre peças.

Peças tortas: normalmente são devidas à falta de ajuste entre as curvas dilatométricas do esmalte e do corpo cerâmico, ocasionando curvaturas nas peças e tensões entre o esmalte e o suporte – o que pode resultar, além

das curvaturas, em gretamento ou lascamento. O empenamento também pode ser uma consequência de tensões mecânicas impostas à peça durante ou após a conformação. A forma como o operador manuseia as peças, ainda a verde, pode gerar tensões, as quais podem resultar em peças tortas na queima.

Diferenças de tonalidade: podem ter sua origem na seleção da temperatura de queima ou na diferença de espessura da camada de esmalte aplicada.

Peças amareladas: resultam da falta de energia térmica, em consequência da baixa pressão de gás ou de queimador apagado na zona de queima. Geralmente, esse defeito está associado a uma atmosfera pouco oxidante.

Peças cinzas: resultam do excesso de gás na atmosfera do forno, ou seja, da má regulagem da razão ar/combustível, originando muito carbono, que se deposita na superfície da peça.

9.9 DEFEITOS ASSOCIADOS AO MANUSEIO DAS PEÇAS DURANTE O PROCESSO

Peças tortas: a falta de cuidado na remoção das peças dos moldes de gesso, na conformação no *roller*, ou dos estampos das injetoras, pode provocar a deformação das peças.

Marcas digitais: o operador pode deixar “impressões digitais”, de regra, nas etapas de esmaltação ou de enformamento das peças esmaltadas.

Riscos e quebras: a falta de cuidado no manuseio das peças esmaltadas, seja na secagem, seja no enformamento (colocação das peças na mobília), pode resultar em riscos, batidas/impactos e quebras de peças (Figura 9.23).



FIGURA 9.23 Quebra após queima do branco como consequência de batida da peça durante a enfora.

Trincas: a forma como o operador manuseia a peça a verde (recém-conformada ou esmaltada) pode provocar microtrincas que irão se manifestar posteriormente na queima.

Quebras do produto acabado: o manuseio inadequado na retirada do produto acabado, ao sair do forno ou durante o processo de classificação, pode gerar quebras.

9.10 BIBLIOGRAFIA

1. Avgustinik, A.I., Cerámica, Editorial Reverté S.A., Barcelona, 1983.
2. Amorós, J.L., Beltrán, V., Blasco, A., Navarro J. E., Escardino, A., Negre, F., Defectos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos, AICE, Instituto de Tecnología Cerâmica, Universitat de València, 1991.
3. Eppler, R.A., Obstler, M., Understanding glazes, The American Ceramic Society, Ohio, 2005. (Consultado).
4. Eppler, R.A., Análise de defeitos comuns em vidrados cerâmicos, Cerâmica Industrial, 6(4), 2001. (Consultado).
5. Orts, M.J., Enrique, J. E., Gozalbo, A. Negre, F., Defectos de fabricacion de pavimentos y revestimientos ceramicos. <https://www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdfs/9003032s.pdf>. Acessado em 2021.
6. Rado, P., An introduction of technology of pottery, Pergamon Press, 2nd ed., Oxford, 1988.
7. Sacmi, Ceramic technology. Sanitaryware, SACMI IMOLA SC, Imola, 2010.

CAPÍTULO 10

PROPRIEDADES REOLÓGICAS E COLOIDAIAS DE MASSAS ARGILOSAS

<https://doi.org/10.29327/564493.1-10>

Saulo R. Bragança

10.1 CONSIDERAÇÃO INICIAL

As propriedades reológicas e coloidais, bem como as forças de interação entre partículas, são partes fundamentais do processamento cerâmico, e seu controle é essencial à qualidade do produto que se almeja conformar. Entretanto, o domínio dos parâmetros envolvidos é uma das tarefas mais complexas e difíceis dentro da indústria. Notadamente, muitos defeitos presentes nas peças verdes, como bolhas de ar, ondulações, aglomerados, trincas, entre outros, advêm das variações das características reológicas da massa plástica ou da barbotina e das propriedades superficiais das partículas.

É desejável que a massa possua certos atributos que atendam aos requisitos operacionais. Entre esses, destacam-se:

- A *estabilidade*, que significa a possibilidade de utilização da massa por um longo período com um mínimo de ajuste de suas propriedades;
- A *fluidez* necessária ao transporte no âmbito industrial e à conformação;
- Certa *robustez*, que significa a tolerância a pequenas variações de temperatura, composição química, etc.;
- Baixo consumo de *aditivos*;
- Certa *constância*, ou seja, a obtenção e a repetição de parâmetros na rotina operacional.

Como resultado, o controle das propriedades das barbotinas ou de uma massa plástica abrange diferentes etapas no processamento. Adicione-se a isso, a complexidade intrínseca do sistema, o qual cinge vários campos da física e da química, como as propriedades dos fluidos, as forças de aglomeração e sedimentação, a filtração, a difusão, a adsorção, a dissolução e as propriedades dos coloides – a capacidade de trocas iônicas, a ação das forças eletrostáticas entre partículas coloidais, entre outros.

Uma síntese dos diversos conceitos utilizados no campo da reologia e da ciência coloidal torna-se necessária a fim de que as metodologias e os parâmetros apresentados no Capítulo 4 sejam mais facilmente compreendidos.

10.2 CONCEITOS BÁSICOS SOBRE AS MISTURAS

Dissolução verdadeira: ocorre quando um sólido se desfaz em um líquido, como o açúcar em água, formando uma mistura homogênea e transparente.

Dispersão coloidal: ocorre quando o sólido não é solúvel no líquido, mas, estando ele disperso em partículas muito finas ($< 1\mu\text{m}$), o aspecto visual parece com o de uma dissolução.

Dispersão ou suspensão: ocorre quando o sólido não é solúvel no líquido, mas suas partículas pequenas ($> 1\mu\text{m}$) são visíveis, formando um líquido turvo. Uma vez que a agitação cessa, as partículas precipitam.

Absorção: é a penetração de uma substância na estrutura interna de outra devido a fenômenos como pressão osmótica e capilaridade.

Adsorção: refere-se à aderência de certos átomos, moléculas ou íons (denominados adsorbatos) sobre a su-

perfície de uma substância (adsorbente).

Aglomeração ou floculação: ocorre em uma mistura quando as partículas pequenas (como as coloidais), ou mesmo partículas maiores que essas, combinam-se formando partículas ainda maiores, as quais precipitam. Nesse caso, as forças de atração secundárias, como as forças de van der Waals e de London, superam as forças de repulsão entre partículas.

Agregação: ocorre quando há a formação de ligações químicas fortes como, por exemplo, na queima de uma peça cerâmica e no resfriamento dos magmas.

Observação: não são todos os autores que fazem a diferenciação dos termos "aglomeração" e "agregação". Seguimos aqui a nomenclatura empregada em Reed (1995).

A Figura 10.1 mostra os diferentes estados entre as partículas misturadas em um líquido. Em 10.1A, tem-se uma dispersão. Em 10.1B, as partículas formam flocos que tendem a sedimentar rapidamente. Em 10.1C, ocorre a formação de uma rede, de modo que a mistura adquire a aparência de um gel.

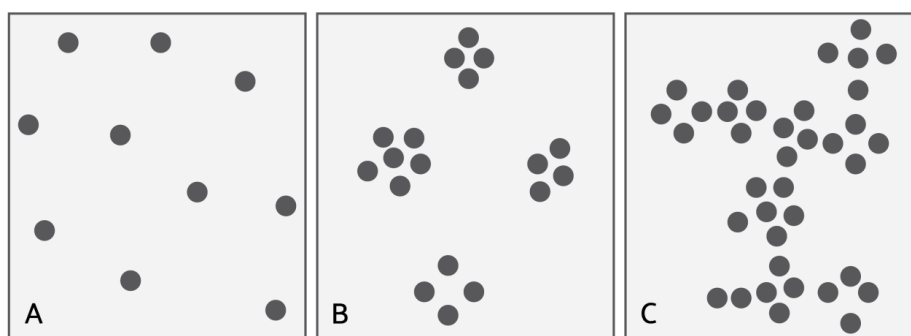


FIGURA 10.1 Estado da dispersão ou floculação. (A) Dispersão; (B) Floculação; (C) Formação de rede ou gel.

10.3 PROPRIEDADES DOS SISTEMAS COLOIDAIS

Tamanho das partículas coloidais: um sistema coloidal é formado quando as partículas passam a um tamanho $< 1\mu\text{m}$, muitas vezes sendo inferior a $0,2\mu\text{m}$, chegando até a escala nanométrica (10^{-9}m). Nesse caso, predominam as propriedades da superfície das partículas, tornando-se mais rápidas as reações químicas, a sinterização, etc. Daí a importância de ser medida a área superficial do conjunto de partículas na caracterização do sistema líquido + sólido. Uma partícula cúbica de 1mm , com densidade de $2,5\text{g/cm}^3$, apresenta uma área superficial $A_s = 24\text{cm}^2/\text{g}$. Porém, ao ser dividida em cubos de $0,2\mu\text{m}$, a mesma quantidade de material passa a ter $A_s = 120.000\text{cm}^2/\text{g}$ (Worral, 1992).

Classificação: coloides *liofílicos* possuem grande atração pelo meio líquido – o qual pode ser absorvido internamente pelo sólido –, são estáveis e de viscosidade relativamente alta. Eles se dispersam espontaneamente em líquidos apropriados, formando uma solução coloidal ou sol. Coloides *liofóbicos* não possuem grande atração pelo meio líquido, e sua estabilidade depende da presença de eletrólitos (defloculantes) para não haver precipitação. Nesse grupo, enquadram-se as barbotinas cerâmicas.

Eletroforese: se, em uma vasilha contendo água e partículas de argila em dimensões coloidais, for imerso um par de eletrodos e aplicada uma diferença de potencial, as partículas coloidais movem-se em direção aos eletrodos. Normalmente, por possuírem carga negativa, as partículas de argila deslocam-se para o eletrodo positivo (ânodo). A esse movimento das partículas dispersas em um fluido sob a influência de um campo elétrico dá-se o nome de eletroforese.

Potencial zeta: o potencial zeta (ζ) é medido por métodos eletroforéticos, considerando-se a taxa de migração de uma partícula, e é calculado pela equação de Helmholtz-Smoluchowski (Equação 10.1):

$$\zeta = \eta \cdot v(E \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0) \tag{10.1}$$

Onde,

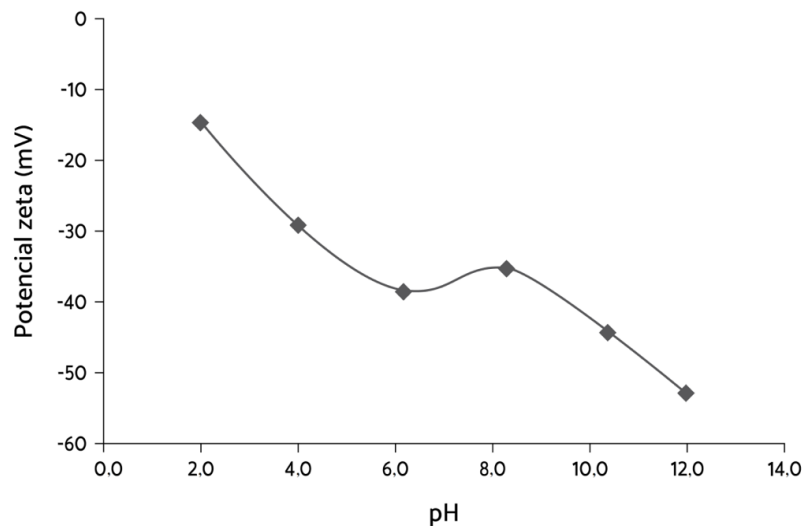
η : viscosidade

v : taxa de migração

E : intensidade do campo elétrico

ϵ : permitividade elétrica no líquido

ϵ_0 : permitividade no vácuo



Fonte: Link, 2012.

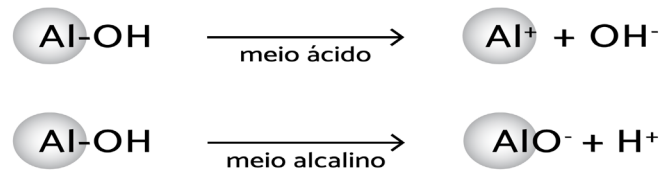
FIGURA 10.2 Suspensão de argila caulínica. Diluição em uma suspensão a 0,01%. Nitrato de potássio 10^{-3} M para manter a força iônica; HCl ou NaOH para ajuste do pH.

Em um sistema diluído, um potencial zeta alto significa uma forte mobilidade das partículas (velocidade alta das partículas em direção ao eletrodo), portanto, indiretamente, representa altas forças de repulsão entre partículas, já que essas forças “permitem” um rápido deslocamento das partículas. Quanto maior for o potencial zeta (em barbotinas argilosas, ele é mais eletronegativo), maior será a força de repulsão e a dispersão do sistema. Em geral, considera-se para a defloculação de barbotinas argilosas um bom potencial zeta ≥ -40 mV. Por outro lado, um baixo potencial zeta significa máxima interação entre partículas, coagulação e alta viscosidade, fatores tipicamente necessários à extrusão, filtro-prensagem e conformação plástica (Worral, 1992). A Figura 10.2 ilustra a medição do potencial zeta para uma suspensão de argila caulínica.

10.3.1 Origem das cargas em sistemas coloidais

Embora não se encontre na literatura uma teoria única para explicar esse assunto, a descrição dos principais modos de origem das cargas superficiais ajuda a compreender o comportamento do sistema coloidal (Reed, 1995).

Reação química com o meio aquoso: muitos óxidos metálicos dispersam em água formando grupos do tipo M-OH em sua superfície. Esses grupos podem ser ionizados para M-O⁻, produzindo um coloide negativo, ou ionizados como M⁺, produzindo um coloide positivo. O óxido de alumínio, que possui comportamento anfótero, dispersa em água de maneira diferente, conforme o pH do meio (Figura 10.3):

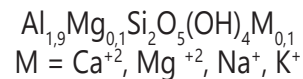


Fonte: Adaptada de Worrall, 1982

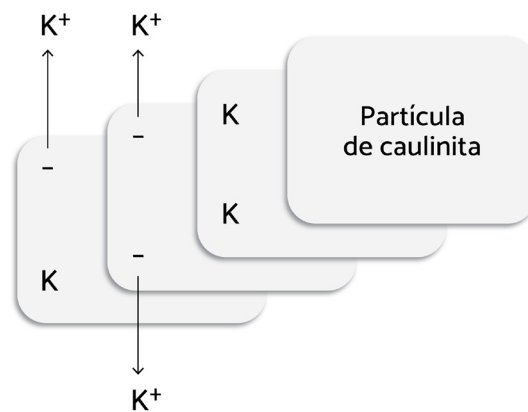
FIGURA 10.3 Partícula de óxido de alumínio dispersa em água, em diferentes pH. .

Em um determinado pH, as duas reações mostradas na Figura 10.3 procedem em igual intensidade, de maneira que não há carga resultante. Esse pH é conhecido como "ponto isoelétrico". Para o quartzo é 2; para alumina- α é de 9 a 9,5; para as extremidades de uma partícula de caulinita é entre 6 e 7 (Reed, 1995).

Adsorção e desadsorção de íons nos grupos químicos da superfície: todos os minerais têm um desvio da estrutura cristalina ideal, possuindo substituições de parte de seus átomos de rede por outros átomos – as substituições isomórficas. A troca de átomos de diferentes valências causa um desbalanceamento elétrico na rede. Como resultado, o sistema busca a neutralidade e tem-se a incorporação externa de íons trocáveis ou intercambiáveis. Por exemplo, em uma caulinita pode ocorrer a substituição de uma pequena parte dos átomos de alumínio (Al^{+3}) por magnésio (Mg^{+2}), e do silício (Si^{+4}) por um alumínio (Al^{+3}), gerando a adsorção de íons como Ca^{2+} , K^+ , entre outros, no processo de formação do cristalito. Assim, em uma argila sedimentar, pode ocorrer a seguinte estrutura na caulinita (idealmente, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$):



Essas partículas, ao serem dispersas em água, vão liberar esses íons trocáveis, formando-se uma carga negativa em sua superfície, como na Figura 10.4.



Fonte: Adaptado de Reed, 1995.

FIGURA 10.4 Partícula de caulinita dispersa em água torna-se carregada (negativa) ao perder um íon adsorvido de potássio (K^+).

Por outro lado, os íons presentes em uma solução (ou aditivos adicionados) podem ser adsorvidos nas cargas superficiais contrárias de uma partícula, podendo neutralizar, aumentar ou mesmo reverter a carga total da superfície.

Superfícies partidas: considera-se que, numa partícula, há uma série de ligações da rede cristalina que foram quebradas, por exemplo, na moagem das matérias-primas. Assim, nas extremidades desses cristais (lembrando que uma partícula é formada por um conjunto de grãos ou cristalitos) que formam a interface da partícula com o meio, existe uma série de átomos cujas valências estão insatisfeitas. Desse modo, há a tendência de adsorção de qualquer espécie atômica de carga apropriada. Conseqüentemente, existe uma quantidade de íons intercambiáveis. No entanto, é dito que a capacidade de troca é limitada, uma vez que a área de ligações partidas é pequena

(para cátions trocáveis por essa teoria é estimado em cerca de um décimo da capacidade total de troca do coloide) (Worrall, 1982).

10.3.2 Controle das cargas superficiais

O que faz o controle das cargas superficiais ser complexo é a sua relação interdependente com diversos fatores, os quais podem mudar com o tempo de contato com o meio líquido. Dentre esses fatores, pode-se citar:

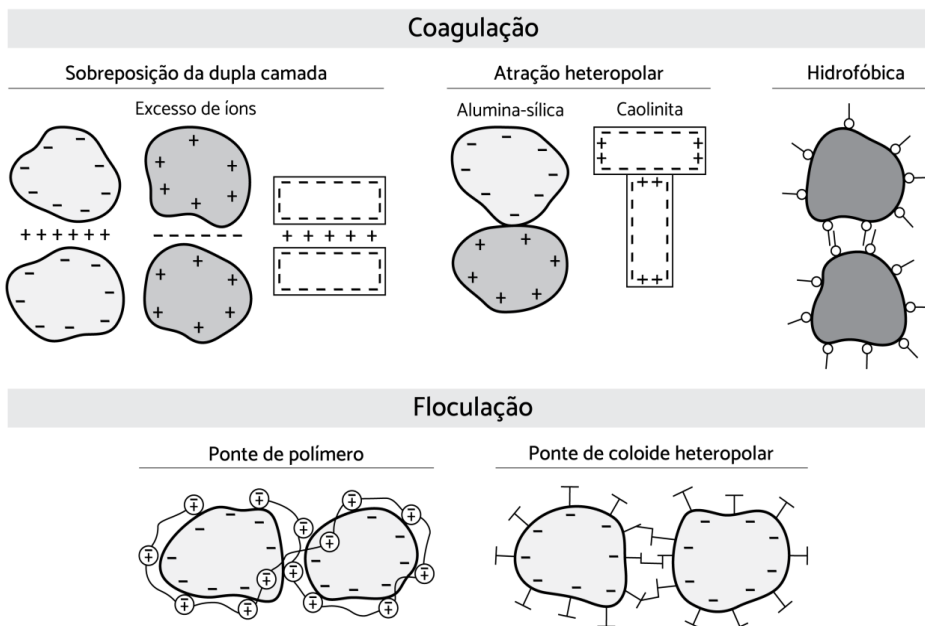
- As propriedades do meio líquido (pH, íons dissolvidos, temperatura, etc.).
- As propriedades das partículas (adsorção e dessorção de íons, aglomeração, etc.).

Alguns parâmetros operacionais também podem sofrer pequenas alterações, como a natureza das matérias-primas, a temperatura de trabalho, o tempo de moagem e de mistura, entre outros, os quais interferem na concentração, na distribuição de tamanhos e no formato das partículas.

Os parâmetros supracitados intervêm nas forças de inter-relação entre partícula-líquido e partícula-partícula. O equilíbrio existente, bem com a almejada estabilidade, é determinado pela relação entre as forças de atração e repulsão entre as partículas, as quais são ditadas pelas propriedades físico-químicas do sistema. Em uma massa plástica, deseja-se a coagulação (ou floculação), que é determinada pela atração interparticular. Em uma barbotina, por sua vez, deve-se impedir a coagulação, promovendo-se a repulsão.

As forças de atração entre partículas estão sempre presentes, ou seja, naturalmente existe uma tendência de as partículas coagularem, levando à formação de aglomerados. As forças de atração secundárias, ou forças físicas, surgem pela presença de dipolos em átomos e moléculas, em razão da força de atração de Coulomb (Callister, 2018). As forças mais importantes são as de van der Waals, que existem até na ausência de cargas (Phelps, 1982), quer dizer, a aglomeração pode ser resultante do acoplamento das oscilações eletrônicas dos átomos entre partículas adjacentes (Schilling, 1991).

Os mecanismos de coagulação e floculação são mostrados na Figura 10.5. Os mais importantes, em massas argilosas, são os dois primeiros: a aglomeração por sobreposição da dupla camada, devido ao excesso de íons em uma suspensão (ou ao uso intencional de aditivos), e a atração heteropolar, como acontece com as partículas de caulinita, que formam uma ligação entre as faces negativas e as extremidades positivas.



Fonte: Adaptada de Reed, 1995.

FIGURA 10.5 Modelo de duas partículas. Coagulação pela adsorção de íons e pequenas moléculas. Floculação produzida por um aditivo.

Como dito, uma massa plástica é produzida pela coagulação do sistema. A partir da suspensão gerada do moinho, a retirada de água por filtro-prensagem aumenta a concentração de sólidos (atingindo ~80% de sólidos em peso), de modo que o sistema forma "flocos" de argila e tende à coagulação pelo processo heteropolar. A atração entre partículas pode ser aumentada selecionando-se argilas ricas em íons trocáveis de maior valência (principalmente Ca e Mg) ou pelo uso de coagulantes, como CaCl_2 , CaCO_3 , MgCl_2 , MgSO_4 , etc.

A produção de barbotinas só ocorre quando as forças repulsivas superam as forças de atração. Algumas argilas são facilmente dispersas em água, porém, na concentração de sólidos (~72%) necessária ao aumento da velocidade de colagem, sempre é necessário o uso de aditivos – chamados defloculantes.

10.4 DEFLOCULAÇÃO

O aumento das forças repulsivas entre partículas e a estabilidade de uma dispersão podem ser alcançados por três mecanismos diferentes, a fim de se impedir a aproximação das partículas a uma distância em que as forças secundárias predominariam e causariam a aglomeração, a saber:

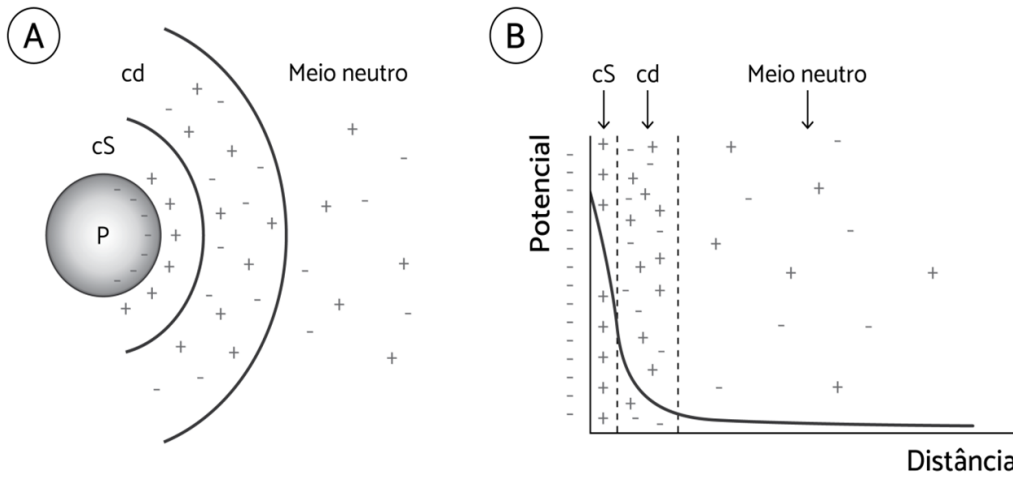
- Estabilização eletrostática, como resultado da formação de uma dupla camada elétrica em torno de cada partícula de pó disperso em água (líquido polar);
- Estabilização estérica, na qual polímeros de cadeias longas adicionados à barbotina são adsorvidos sobre a superfície da partícula, formando uma barreira física que impede a aproximação das partículas;
- Estabilização eletroestérica, na atuação dos dois mecanismos anteriores.

Estabilização eletrostática: os aditivos inorgânicos, como o silicato de sódio, atuam de modo a aumentar a carga de repulsão entre as partículas, evitando, desse modo, a aglomeração e a precipitação das mesmas. Eles atuam principalmente pelo mecanismo eletrostático.

A estabilização eletrostática é consequência da presença de uma dupla camada de íons adsorvidos em partículas carregadas eletricamente, dispersas em um líquido polar (água ou solvente orgânico). No entanto, essa camada deve ter energia suficiente de modo a criar uma distância interparticular a qual deve superar o campo de atração de van der Waals.

Uma partícula carregada negativamente em suspensão em um líquido vai atrair para sua superfície partículas positivamente carregadas, neutralizando a carga negativa. Sucessivamente, espera-se a atração de novos ânions e cátions – chamados coíons e contraíons, respectivamente – formando um plano difuso de íons no meio líquido, em consequência do equilíbrio das forças de atração e repulsão. Essa proposta é conhecida como conceito da dupla camada de Helmholtz. Uma evolução desse conceito, com o detalhamento de forças e distâncias, foi proposta por Gouy-Champan-Stern e é conhecida como conceito da dupla camada de Stern.

Na Figura 10.6A, observa-se a formação da dupla camada elétrica em uma partícula inserida em uma dispersão coloidal. Uma camada fixa de íons de carga contrária à da superfície da partícula, denominada de camada de Stern (cS), localiza-se a uma distância equivalente ao raio do íon hidratado. Esses íons, temporariamente adsorvidos, ficam ligados por forças eletrostáticas e/ou de van der Waals. Por possuírem carga contrária, são denominados contraíons. Não obstante, a camada de Stern não é suficiente para a neutralização completa da carga por uma simples questão de espaço físico, apenas reduz parcialmente a diferença de potencial. A partir de distâncias maiores que as da camada de Stern, o potencial elétrico continua a diminuir ao longo da camada difusa (cd), que consiste de uma camada de íons de grande mobilidade. A uma determinada distância, cria-se o chamado plano de cisalhamento, em que a partícula se movimenta com certa velocidade (eletroforética) entre as demais partículas sem ocorrer a aglomeração. O potencial cai rapidamente da superfície da partícula para o potencial na camada de Stern (potencial de Stern), e desse cai exponencialmente a zero, para além da camada difusa, como se pode observar na Figura 10.6B.

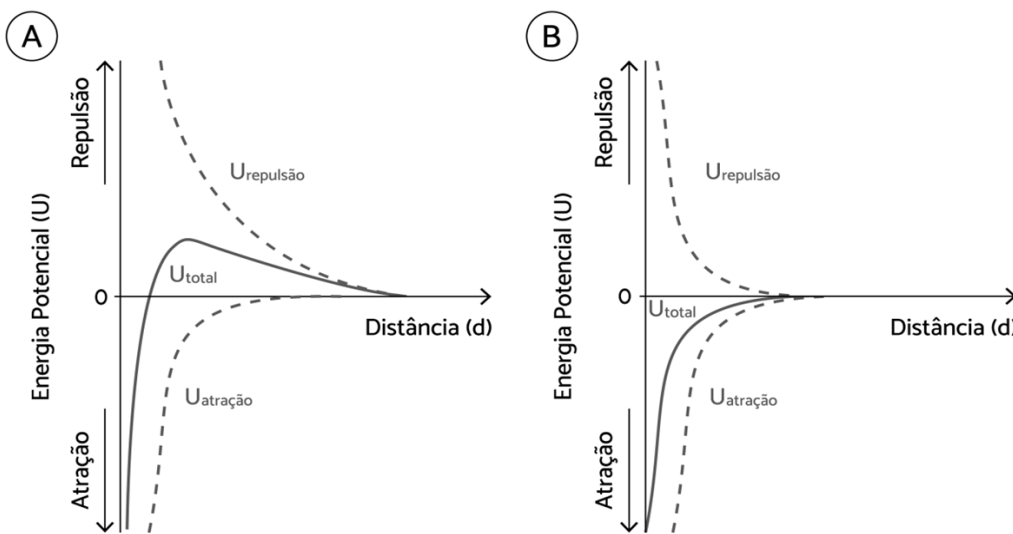


Fonte: Baseada em Oliveira, 2000.

FIGURA 10.6 Modelo da dupla camada elétrica em um líquido polar. (A) Partícula carregada negativamente (P) e distribuição de cargas, camada de Stern (cS) e camada difusa (cd); (B) Potencial elétrico em relação à distância da superfície da partícula.

A diferença de potencial entre o potencial do plano de cisalhamento e do potencial do líquido circundante é denominado potencial eletrocinético ou potencial zeta (ζ) (Heinrich, 2000). Na prática, o potencial zeta vai depender da concentração e da natureza dos contraíons. Acima de um determinado valor, a repulsão é significativa e o sistema estará defloculado. Se dois sistemas de diferentes valores de ζ forem comparados, permanecendo todos os outros fatores iguais, espera-se que o sistema que apresenta o valor mais negativo de ζ seja mais estável em relação à floculação. Por exemplo, adicionando-se silicato de sódio em uma massa cerâmica argilosa, o potencial pode aumentar (em módulo) de - 20 para - 40 mV. Nesse caso, ocorre a adsorção de SiO_3^{-2} na superfície das partículas de argila, tornando-as mais "negativas" e aumentando a repulsão entre partículas.

As curvas de energia potencial (U), em função da separação entre as partículas (d), têm sido quantificadas para a energia de repulsão, conforme a teoria proposta por Derjaguin e Landau e Verwey e Overbeek, chamada teoria DLVO, como se pode observar na Figura 10.7. A barreira de energia deve, portanto, ser suficientemente alta, para manter a suspensão num estado de relativa estabilidade eletrostática (Figura 10.7A), em oposição a um sistema coagulado (Figura 10.7B). Fatores controláveis que influenciam esse processo de estabilização são o valor do potencial zeta, a concentração de íons na solução e o tamanho de partícula.

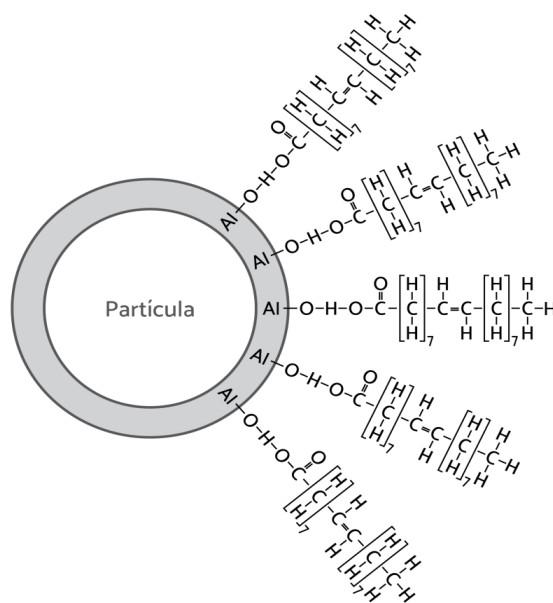


Fonte: Baseada em Phelps, 1982.

FIGURA 10.7 Energia potencial em função da distância interparticular. (A) Estável. (B) Coagulado.

Durante a defloculação, o equilíbrio alcançado entre as partículas, a água e o eletrólito, os quais definem as propriedades reológicas da barbotina cerâmica, não serão estáveis para sempre, porque o intercâmbio (e as reações) envolvendo os cátions e os ânions é apenas teoricamente possível de ser ajustado estequiometricamente (Hermann, 1989).

Estabilização estérica: a estabilização estérica é consequência da interação física de substâncias poliméricas de cadeia longa que são adsorvidas por partículas dispersas em uma barbotina (Figura 10.8). Se as cadeias forem suficientemente longas, o impedimento espacial é capaz de manter as partículas dispersas. Dessa maneira, no equilíbrio termodinâmico, as partículas permanecem afastadas. O sucesso da estabilização estérica depende das características superficiais da partícula, da configuração do polímero adsorvido e da espessura da camada adsorvida.



Fonte: Heinrich, 2000.

FIGURA 10.8 Estabilização estérica pela ligação do ácido oleico em alumina.

Portanto, a estabilização estérica independe da força iônica do meio e das variações de tipos e de concentrações de íons. Ela propicia a defloculação em pHs intermediários, diferentemente da defloculação eletrostática, que, normalmente, propicia defloculação em pHs altos ou baixos. Os polímeros à base de celulose são exemplos de defloculantes estéricos.

Estabilização eletroestérica: os pós estabilizados estericamente podem ser termodinamicamente estáveis. Já os pós estabilizados eletrostaticamente são apenas metaestáveis. Uma combinação dos dois mecanismos pode resultar numa melhor estabilização. Essa combinação é denominada estabilização eletroestérica. O componente eletrostático pode ser originado de uma carga sobre a superfície da partícula dispersa e/ou por cargas associadas ao polímero adsorvido. Tais polímeros, que apresentam grupos ionizáveis repetidos, são chamados polieletrólitos.

Os sais polieletrólitos de cadeia longa comumente usados em barbotinas cerâmicas são os fosfatos, os tanatos ou humatos (sais de ácidos tânico e húmicos), os citratos e os sulfonatos. São exemplos de polímeros iônicos ou de seus sais ionizáveis, os ácidos policarboxílicos e os poliácridatos. Os primeiros têm a forma R-COOH (sendo R, uma cadeia do tipo C-C-). Dependendo das condições do solvente, isto é, do pH e da força iônica, a quantidade da fração ionizável (COO⁻) que irá dissociar vai variar. Como consequência, a viscosidade mínima ocorrerá no pH no qual o polieletrólito está plenamente dissociado. Os poliácridatos são bastante utilizados para suspensões de alumina, como o poliácridato de amônio, por exemplo, cuja estrutura é representada na Figura 10.9.

A viscosidade da barbotina é também influenciada pela quantidade de íons dissolvidos no solvente, de modo que é importante reduzir a força iônica para aumentar o potencial zeta (mais negativo), ampliando a força de re-

pulsão entre partículas. A viscosidade do solvente aumenta com a quantidade de polieletrólitos não adsorvidos (a qual depende do pH) e do peso molecular (Schilling, 1991). O mecanismo de atuação do polieletrólito pode ser entendido como a formação de um ambiente hidrofílico criando a solvatação da partícula.

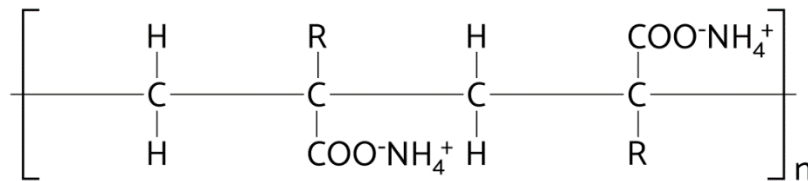


FIGURA 10.9 Estrutura do poliacrilato de amônio.

Alguns autores consideram os mecanismos de estabilização estérica e eletroestérica como pertencente ao mesmo grupo de estabilização estérica, em que a diferença se faz por serem sistemas carregados ou não carregados, sendo ambos formados por macromoléculas ligadas à superfície da partícula. Nessa classificação, eles fazem parte da chamada estabilização polimérica. Essa se divide em estabilização estérica e estabilização por depleção. No mecanismo por depleção as macromoléculas não estão ligadas à partícula, pois ficam livres na suspensão (Moreno, 2012).

10.4.1 A natureza coloidal das argilas e sua relação com a defloculação das barbotinas

Em uma barbotina cerâmica, a fração argilosa corresponde a, pelo menos, 50% da formulação. O principal argilomineral utilizado na formulação é a caulinita, a qual, como consequência de sua natureza coloidal, predomina em número de partículas presentes, representando, desse modo, a maior parte da área superficial do sistema. Portanto, as argilas e o caulim são os componentes de maior importância na definição do comportamento reológico da barbotina. As partículas de caulinita possuem um potencial zeta negativo em uma ampla faixa de pH. Assim, o controle do pH e da carga negativa das argilas é a chave para a estabilização de uma barbotina argilosa.

Diversas pesquisas foram realizadas utilizando-se diferentes tipos de sais e analisando-se a sua influência sobre a dispersão da caulinita. Baseando-se nessas investigações, segundo Carty e Senapati (1998), pode-se destacar as seguintes assertivas:

- A carga na partícula de caulinita governa o grau de defloculação;
- A carga na partícula de caulinita é governada pelo pH do meio;
- A estabilidade do sistema é controlada pelo ânion do meio e é governada pelo tipo de ânion preferencialmente adsorvido. Portanto, o ânion controla a defloculação;
- A adição de silicato de sódio produz o íon SiO_3^{-2} que é adsorvido na partícula de caulinita, potencializando a carga negativa de rede;
- O cátion não controla a carga na partícula, mas causa, sim, a coagulação devido à compressão da dupla camada, atuando como um contraíon. Quanto maior for a valência do cátion, maior será a sua influência, conforme o valor ótimo do potencial zeta de defloculação. A concentração de divalentes pode ser de 50 a 100 vezes menor do que a de monovalentes para causar o mesmo efeito de aglomeração.

Na Figura 10.10A, nota-se uma camada de íons para além da camada de Stern, mais extensa do que na Figura 10.10B, de modo que a força de repulsão é suficiente para manter o sistema em suspensão, apresentando uma barreira de energia (como detalhado na Figura 10.7). Na Figura 10.10B, a espessura da camada difusa é menor, ocorrendo atração para todas as distâncias, desaparecendo a barreira de energia. Isso significa que a energia de repulsão foi reduzida $E_{R2} < E_{R1}$. Portanto, esse efeito de compressão na dupla camada é uma consequência da

presença de cátion Ca^{++} , como ilustrado na Figura 10.10B. A compressão da dupla camada leva à diminuição do potencial zeta, de maneira que as partículas podem se aproximar e aglomerar. O mesmo aconteceria para concentrações muito elevadas de cátions monovalentes na suspensão.

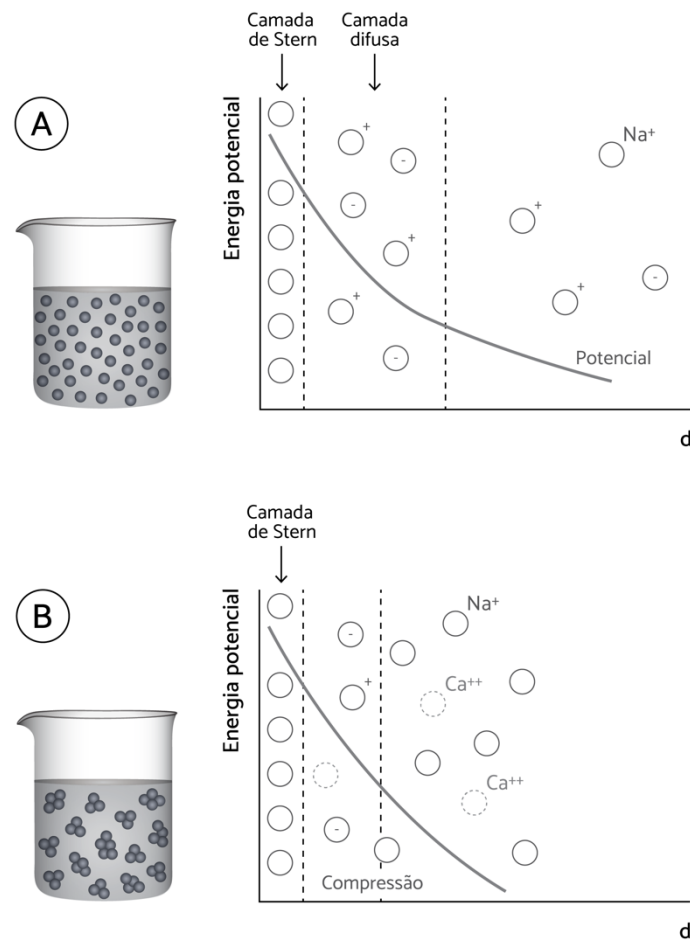


FIGURA 10.10 Ilustração do comportamento da energia potencial em função da distância interparticular (d). (A) Sistema defloculado; (B) Influência da carga do íon (Ca^{++}) na força de repulsão, levando à compressão da dupla camada eletrônica e formação de aglomerados.

A estrutura da partícula de caulinita pode ser observada na Figura 10.11A – ela é formada por uma camada de sílica e outra de alumina, que são unidas pelo compartilhamento de átomos de oxigênio. O formato das partículas de caulinita (Figura 10.11B) pode ser explicado como uma consequência dos seguintes fatores:

- Fracas cargas na camada superficial, que levam a placas planas;
- Placas hexagonais devido à estrutura atômica;
- Arestas carregadas devido à fratura (o pequeno tamanho das partículas de caulinita é uma consequência da imperfeição do encaixe entre camadas).

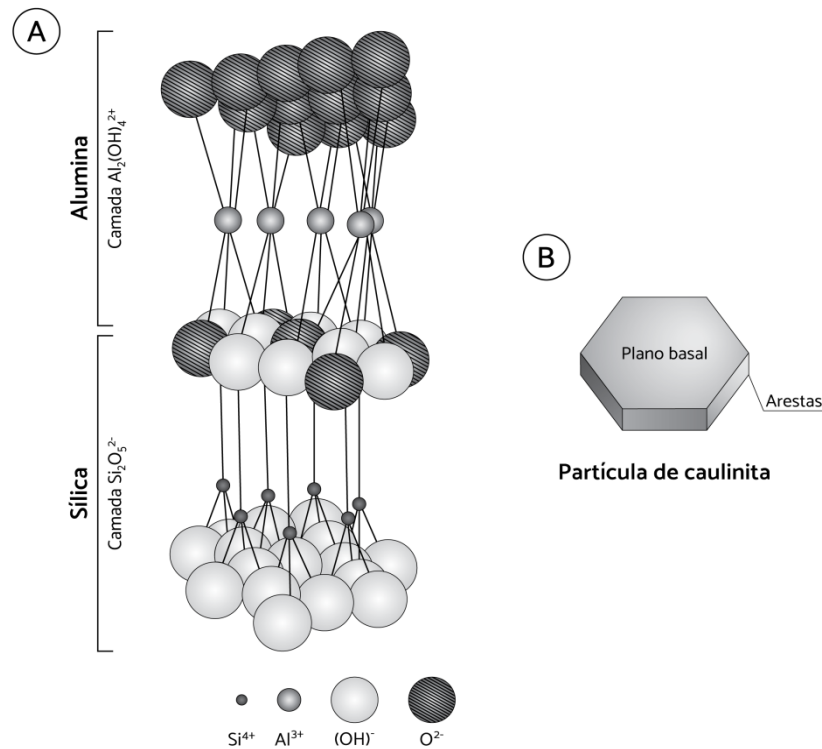


FIGURA 10.11 (A) Estrutura da caulinita; (B) Partícula da caulinita.

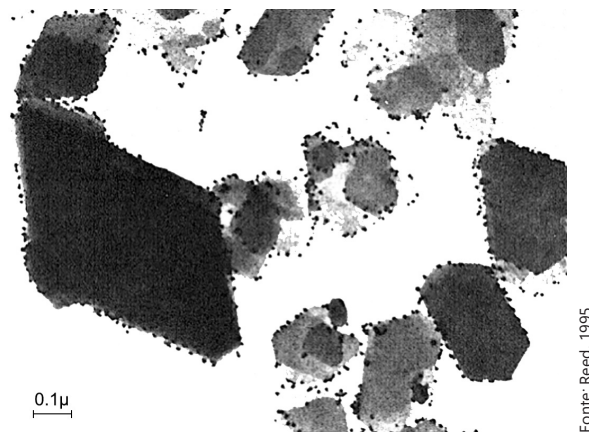
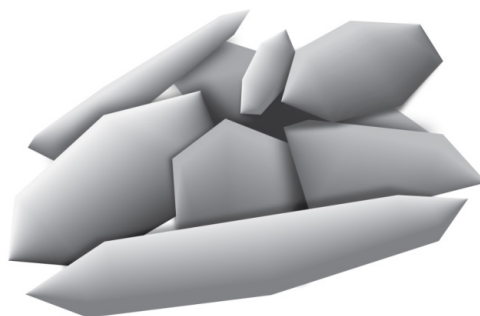


FIGURA 10.12 Deposição de ouro coloidal somente nas arestas de caulinita.

Análises em microscopia de transmissão (TEM) comprovaram a natureza elétrica das partículas de caulinita. Observou-se que o ouro (Au^-) era depositado nas arestas. Dessa forma, as arestas devem ser positivas, e a ausência de Au^- no plano basal significa que esse plano é negativo. O teste foi realizado em uma suspensão acidificada, em pH menor que o do ponto isoelétrico (Figura 10.12). Em pH maior que o do ponto isoelétrico, predominante em barbotinas cerâmicas, o sinal se inverte (arestas negativas e plano basal positivo).

Embora a carga, na partícula de caulinita, possa sofrer influência da substituição iônica na camada tetraédrica (Si^{+4} por Al^{+3}) e octaédrica (Al^{+3} por Fe^{+2} ou Mg^{+2}), considera-se que a maior parte da carga da superfície seja devido à ionização da superfície das arestas (Carty, 1998). Similarmente ao mostrado na Figura 10.10B, a caulinita rica em cálcio ficaria coagulada, formando uma estrutura conhecida como "castelo de cartas", como na Figura 10.13.



Fonte: Adaptada de Moreno, 2005.

FIGURA 10.13 Partículas de caulinita formando um aglomerado ou estrutura do tipo “castelo de cartas”.

10.4.2 Os íons dissolvidos e a deflocação das barbotinas

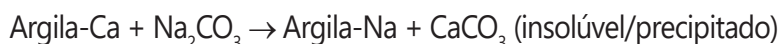
Como vimos, as argilas podem ter certo teor de cálcio para compensar a presença de cargas negativas na superfície das partículas de caulinita como, por exemplo, nas arestas. São as denominadas argilas-Ca. Quando essas são dispersas em água, os íons de Ca^{++} são liberados e ficam a certa distância das partículas, formando parte da nuvem de contraíons. Se a concentração de contraíons for alta, o sistema fica muito viscoso. Do mesmo modo, ao se acrescentar determinada quantidade de sólidos, obtendo-se uma maior concentração de partículas em uma barbotina, a viscosidade tende a aumentar. A principal forma de evitar a coagulação, nesses casos, é pela utilização de um defloculante.

As suspensões se tornam mais fluidas à medida que se adiciona o defloculante, passam por um mínimo de viscosidade e, então, começam a se tornar mais viscosas com o excesso de defloculante (Figura 10.14).



FIGURA 10.14 Comportamento da viscosidade em relação à adição de defloculante.

O excesso de eletrólito diminui o potencial zeta. À vista disso, muitas vezes se opta pela remoção das espécies indesejáveis, como o cálcio, formando-se um sal insolúvel ou um complexo não ionizável. Assim, uma argila de grande quantidade de cálcio solúvel pode ser primeiramente tratada com carbonato de sódio, eliminando-se o carbonato de cálcio formado, segundo a reação:



Nesse exemplo, o uso de silicato de sódio seria pouco efetivo, pois forma-se o silicato de cálcio gelatinoso que interfere no sistema. Isso não ocorreria se fosse uma argila rica em hidrogênio trocável, já que se formaria a sílica hidrogel, a qual não afeta a suspensão. Portanto, o tipo de íon na estrutura da argila e a sua capacidade de troca iônica interferem no comportamento da barbotina, dado que a interação das partículas de argila com o meio

é dinâmica, ocorrendo a passagem de íons do sólido para o meio e vice-versa.

TABELA 10.1 Valores típicos de potencial zeta para argilas.

Tipo de argila ou tratamento	Potencial zeta mV
Argila-Ca	- 10
Argila-H	- 20
Argila-Mg	- 40
Argila-Na	- 80
Argila natural e	- 30
Tratada com polifosfato de sódio	-135

Fonte: Worrall, 1982.

Pode-se também realizar um tratamento das argilas a fim de aumentar o potencial zeta, como mostrado na Tabela 10.1. Essa tabela apresenta o potencial zeta de argilas com seu respectivo íon trocável.

Em geral, os materiais não plásticos têm pouca influência no comportamento reológico. Contudo, algumas matérias-primas podem contribuir com cátions solúveis. Os feldspatos liberam íons alcalinos e desenvolvem cargas negativas na superfície, mas o seu teor de íons solúveis é muito baixo, quando comparado com o das argilas. O talco e o pirofilito, por serem essencialmente neutros, não molham prontamente em água. Mas as micas muscovitas absorvem fortemente a água (Phelps, 1982).

Como vimos até aqui, as propriedades reológicas de uma suspensão dependem da presença de sais solúveis na água, os quais, por sua vez, podem ser originados das argilas ou da própria água de abastecimento.

Os principais íons presentes nas águas potáveis que podem afetar a reologia de uma barbotina são: Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , Cl^- e SO_4^{-2} . A dureza expressa em termos de $CaCO_3$ representa, na verdade, a soma de Ca^{+2} , Mg^{+2} e Fe^{+2} . As águas duras apresentam uma concentração de 200 ppm, e as águas pouco duras apresentam uma concentração de cerca de 15 ppm. Particularmente, a dureza devido ao cálcio (correspondente ao ensaio chamado dureza de cálcio) aumenta o consumo de defloculante e reduz a fluidez, mesmo no ponto máximo de defloculação. Os íons não defloculados de sulfatos e cloretos agem de modo similar. A presença desses íons vai influenciar também na taxa de colagem e no teor de água na peça colada (McCauley, 1983). A Tabela 10.2 mostra alguns parâmetros recomendados da água de processo.

TABELA 10.2 Características ótimas da água de processo.

Parâmetro	Valor
pH	6,5 – 8 (~ 7)
Dureza	≤ 35°F ou 350 ppm (350 mg/L de $CaCO_3$)
Resíduo fixo	≤ 500 mg/L
Demanda química de O_2	0,02 g/L
Cloretos	≤ 200 mg/L
Condutividade elétrica	≤ 2000 μ Siemens
Amônia	Inexistente
Nitratos	Traços

Fonte: Sacmi, 2010.

As argilas plásticas contêm matéria orgânica normalmente presente na fração mais fina da argila. A influência da matéria orgânica sobre a reologia vai depender do tipo e de sua quantidade. Os ácidos húmicos encontrados na matéria orgânica são os compostos que mais vão influenciar no comportamento das barbotinas. Tratam-se de ácidos orgânicos de estrutura complexa que apresentam uma forte variação composicional, principalmente quanto ao teor dos grupos funcionais de carbonila, carboxila e fenila. A reação com os hidróxidos alcalinos forma os humatos alcalinos, que potencializam a ação dos defloculantes. Essa ação decorre da presença dos grupos polares citados anteriormente, os quais reduzem a floculação por efeito eletroestérico. Experimentalmente, foi demonstrada uma forte variação da viscosidade aparente em relação ao teor e ao tipo de ácido húmico adicionado ao caulim (tipo hidrogênio ionizável) livre de matéria orgânica, embora o pH tenha se mantido praticamente constante (Phelps, 1982).

Indiretamente, atribui-se à presença de matéria orgânica efeitos benéficos, como "a redução da água de plasticidade, o aumento da resistência a verde e aumento da resposta aos agentes defloculantes" (McLaren, 1977). No Brasil, em geral, há falta desse tipo de argila plástica com matéria orgânica que favorece a deflocação. No entanto, esse efeito pode ser obtido por meio da mistura de diferentes tipos de argilas. O ácido húmico pode ser extraído de compostos orgânicos (carvão, turfas, etc.) e pode ser utilizado como defloculante, sendo testado experimentalmente com sucesso em barbotinas de alumina (de Souza, 2018).

Outro fator a ser considerado é a presença de sulfetos nas argilas, os quais podem oxidar, formando sulfatos durante a estocagem. Esses sulfatos, por sua vez, podem contribuir para a floculação do sistema e podem, assim como os cloretos, ser bem solúveis. Embora uma ampla variação do teor desses sulfatos possa ser tolerada durante a conformação, é possível que sua concentração na superfície da peça seca seja tal que prejudique a esmaltação.

A atuação dos sulfatos e materiais orgânicos em uma massa cerâmica é mostrada na Figura 10.15. Somente a massa industrial (A) apresentou boa condição de colagem, de maneira que as subtrações parciais de sulfatos e/ou orgânicos foram prejudiciais. A partir desses resultados conclui-se que a qualidade de uma suspensão reside no balanço entre a ação potencializante da matéria orgânica e a ação de resistência à deflocação promovida pelos sulfatos.

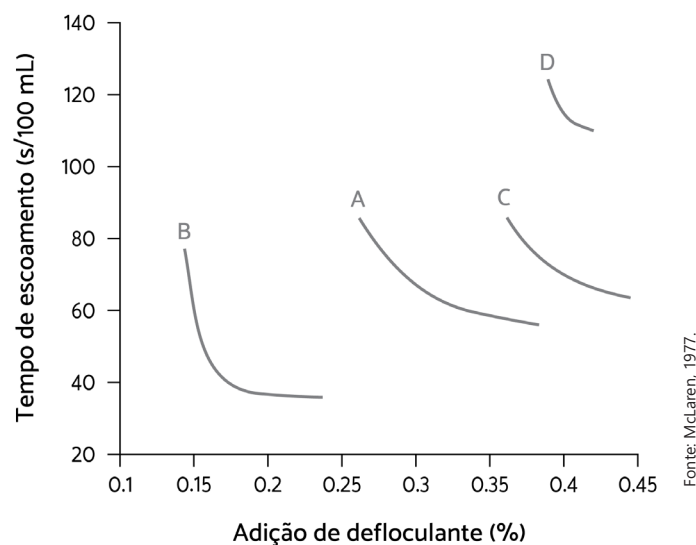
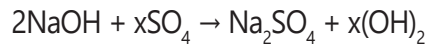


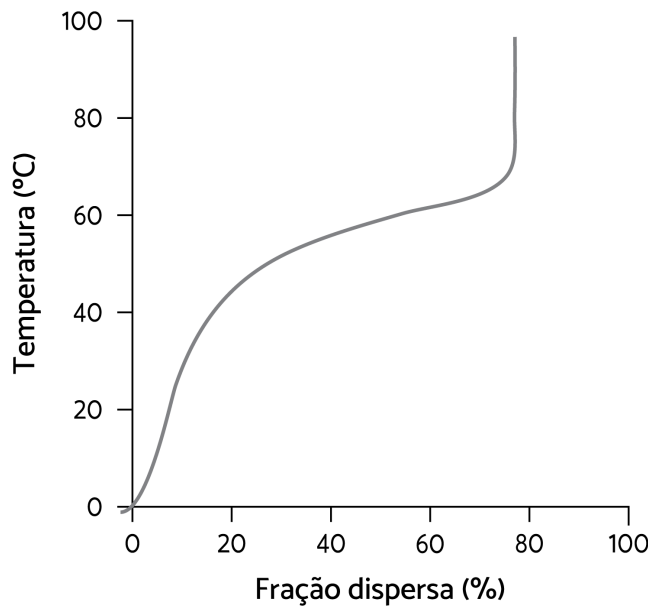
FIGURA 10.15 Efeito de compostos orgânicos e de sulfatos sobre o tempo de escoamento em função da adição de defloculante em uma massa cerâmica. (A) Massa industrial; (B) Sulfatos removidos; (C) Sulfatos e orgânicos removidos; (D) Orgânicos removidos.

A flutuação da concentração dos íons de sulfatos leva a problemas no controle das suspensões. A adição da NaOH usado na neutralização dos ácidos orgânicos é influenciada pela reação dada a seguir:



Isso é agravado quando as argilas geram maior quantidade de sulfatos, o que pode ocorrer, como dito, na guarda das mesmas.

O efeito do aumento da temperatura em uma barbotina vai além de sua influência sobre a viscosidade da água (que diminui com o aumento de temperatura). Na verdade, favorece também a defloculação. A temperatura ideal é em cerca de 40°C, pois, nessa temperatura, há uma significativa dissolução do ácido húmico, o que aumenta a ação dos defloculantes. Acima dessa temperatura, há pouco ganho. A Figura 10.16 mostra que a fração não coloidal e separável por peneira da matéria orgânica responde mais rapidamente e é digerida mais completamente com o aumento de temperatura.



Fonte: Phelps, 1982.

FIGURA 10.16 Efeito da temperatura na dissolução do ácido húmico em solução alcalina (NaOH 0,2 mol/l e Na₂CO₃ 0,1 mol/l).

10.4.3 Influência da concentração de sólidos e da distribuição de tamanhos de partículas

A viscosidade de uma barbotina aumenta exponencialmente com o incremento da concentração de sólidos, pois, à medida que aumenta o número de partículas, maior serão suas interações, colisões e aglomerações, aumentando a viscosidade. Essa relação é dada pela equação de Mooney (Perry, 1973) (Equação 10.2):

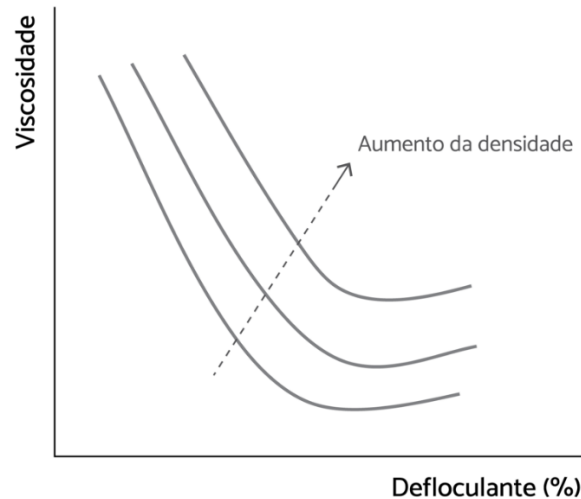
$$\eta_R = \exp \left[\frac{2,5V_s}{1 - (V_s/V_{sm})} \right] \tag{10.2}$$

Onde,

V_s : fração volumétrica de sólidos

V_{sm} : máxima fração volumétrica de sólidos que a suspensão pode suportar

A Figura 10.17 mostra o efeito do aumento da densidade da barbotina sobre a sua viscosidade em relação à adição de defloculante.



Fonte: Hogg, 1985.

FIGURA 10.17 Efeito do aumento da densidade da barbotina.

Uma barbotina industrial apresenta uma concentração máxima de sólidos de ~72%. A fluidez é obtida mediante a adição de defloculantes, para se aumentar a força de repulsão interpartículas. A diferença de tamanho dos sólidos causa uma variação em resposta da atuação do dispersante (água) e do defloculante, cuja atuação depende da área superficial e do empacotamento das partículas. Alguns experimentos demonstraram que até mesmo pequenas diferenças nos tamanhos de partículas afetam as propriedades de escoamento dos fluidos, alterando significativamente sua viscosidade.

O efeito da concentração de sólidos e da distribuição de tamanhos e formato de partículas em uma suspensão pode ser explicado com base no empacotamento das partículas. Sabe-se que, quando um sistema de partículas é compactado, existe ainda uma grande quantidade de vazios entre elas. O empacotamento máximo é de 74% para esferas de mesmo tamanho. Adicionando-se apropriadamente esferas de tamanho menor na porosidade, pode-se obter um volume de vazios menor que 5%. Nessa situação, a água contida no volume de vazios está imobilizada e não pode contribuir para a fluidez da suspensão. Portanto, utilizando-se uma ampla distribuição de partículas é possível se obter uma elevada concentração de sólidos. Mas, por outro lado, a adição de sólidos coloidais irá liberar a água imobilizada no referido volume de vazios e aumentar drasticamente a fluidez (McCauley, 1983).

Os aglomerados (originários das forças secundárias de atração entre partículas primárias) atuam de dois modos. Primeiramente, é aumentado o tamanho médio de partículas do sistema, crescendo o número de colisões e, por conseguinte, a viscosidade. Um segundo modo é o aprisionamento de água, o qual diminui a quantidade de água que atua na separação das partículas e no aumento da fluidez do sistema. A presença de aglomerados fracos que se partem gradativamente com o aumento da taxa de cisalhamento e liberam a água do seu interior, explica também o comportamento pseudoplástico (e plástico) das barbotinas (Oliveira *et al.*, 2000).

Pode-se concluir que, como primeiro passo na otimização da defloculação, deve-se otimizar a distribuição de tamanho de partículas e controlar as propriedades do meio líquido (íons dissolvidos) para, então, se acertar a dosagem dos defloculantes.

10.5 DEFLOCULANTES

O principal objetivo da defloculação é uma boa estabilização da barbotina para uma rápida e eficiente conformação. Isso significa conseguir a desejada espessura de parede da peça colada – nem muito fina, nem muito espessa. Alguns defeitos associados a uma defloculação deficiente são paredes irregulares, corpo muito duro – o que causa uma dificuldade de ajustes e remoção de rebarbas –, resistência mecânica baixa e tempo de espera

muito longo. Sobre o tempo de conformação, pode-se dizer que ele sofre influência da deflocação e também de parâmetros do processo:

- Deflocação muito forte das partículas: lenta conformação do corpo cerâmico;
- Deflocação insuficiente: rápida conformação do corpo cerâmico;
- Granulometria muito fina: lenta conformação;
- Granulometria grosseira (partículas grandes): rápida conformação.

Os principais aditivos utilizados na deflocação de barbotinas cerâmicas são mostrados na Tabela 10.3.

TABELA 10.3 Aditivos defloculantes normalmente usados na indústria cerâmica.

Defloculantes Inorgânicos	Defloculantes Orgânicos
Carbonato de sódio (Na_2CO_3)	Ácidos húmicos
Silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$)	Taninos
Fosfatos poliméricos ($(\text{NaPO}_3)_n$)	Derivados do ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CHOOH}$)
Tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)	Derivados do ácido oxálico (COOH-COOH)
Carbonato de bário (BaCO_3)	

Os termos “defloculante”, “dispersante” e “fluidificante” são, por vezes, utilizados como sinônimos. Embora eles possam produzir os mesmos resultados, o mecanismo de atuação nas propriedades das substâncias envolvidas exige que os comportamentos não sejam confundidos. Assim, de acordo com Sacmi (2010):

- Um dispersante é aquele que predomina na fase fluida. Nessa fase, o sólido imiscível ou as frações líquidas estão dispersos. Então, tais frações representam a fase dispersa. Na maioria das aplicações, o dispersante é a água;
- A deflocação é o processo no qual as partículas sólidas coloidais no fluido dispersante afastam-se umas das outras, mas permanecem em suspensão devido à ação eletrostática de repulsão que a substância defloculante induz (pelo aumento do potencial zeta). Um defloculante é uma substância que, quando adicionada em pequenas quantidades a uma massa fluida, é capaz de prevenir a aglomeração das partículas coloidais e sua consequente precipitação;
- Um fluidificante é uma substância capaz de fazer um fluido escorrer suavemente, baixando, por exemplo, sua viscosidade. É o oposto exato de um espessante – um agente que aumenta a consistência de uma massa cerâmica fluida. Embora seja certamente verdade que um defloculante também age como um fluidificante, o inverso não é necessariamente verdadeiro.

Em uma barbotina, o uso de ligantes (responsáveis pelo aumento da resistência do corpo a verde) normalmente aumenta a viscosidade aparente, tendo um efeito de “espessante” (Reed, 1995).

O aumento da fase fluida e, portanto, a diminuição da concentração de sólidos, têm o mesmo efeito de dispersão que a adição de um defloculante, o que não ajuda na clareza dos conceitos. Contudo, os mecanismos fundamentais que atuam na ação de deflocação podem ser explicados da seguinte forma (Sacmi, 2010):

- Aumento do pH. A deflocação é uma consequência da introdução de íons OH^- no sistema água-sólido via adição de bases monovalentes ou eletrólitos básicos, os quais, pela hidrólise, fornecem íons OH^- (em excesso, causam uma sobredeflocação);
- Substituição de Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ por outros cátions, constituindo o lado positivo da dupla camada difusa;
- Aumento na carga negativa das partículas argilosas pela adsorção de certos tipos de ânion (a adsorção é preferencial para ânions de valência elevada com um forte campo elétrico);

- Aumento na carga negativa total do sistema sólido-líquido, assumindo um coloide não iônico portando uma carga negativa;
- Adição de um coloide “escudo” que protege as partículas em suspensão da ação dos (íons) floculantes;
- Eliminação de qualquer floculante;
- Precipitação do íon floculante:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}^{++} \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{Na}^+$$

$$\text{BaCO}_3 + \text{Ca}^{++} \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{Ba}^{++}$$

$$\text{BaCO}_3 + \text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + \text{CO}_3^{-2}$$
- Formação de coordenações complexas, como polifosfatos, precipitando os cátions floculantes Ca^{+2} , Fe^{+3} , etc.

Como visto na Tabela 10.3, os defloculantes inorgânicos são eletrólitos, como carbonatos, silicatos e fosfatos de sódio e bases monovalentes como NaOH, sobre as quais falaremos posteriormente. Os defloculantes orgânicos são principalmente polieletrólitos de cadeias longas.

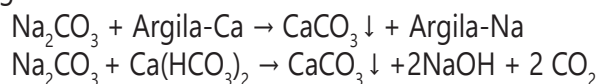
Quando os defloculantes orgânicos ou inorgânicos são utilizados, é necessário levar em consideração alguns “efeitos colaterais”, como a excessiva adesão à matriz e a agressão química ao molde. Além disso, deve-se apreciar o efeito dos defloculantes na taxa de colagem, no grau de tixotropia e sua influência na peça conformada, como o aumento ou a diminuição da plasticidade e da resistência mecânica do corpo conformado.

Os defloculantes inorgânicos são mais sensíveis à natureza e à quantidade dos íons já presentes na suspensão e não são eliminados durante a secagem e a queima, sendo, desse modo, incorporados na massa cerâmica. Geralmente, eles não têm nenhum efeito tixotrópico. Quando comparados em iguais proporções, os defloculantes orgânicos são mais efetivos, menos sensíveis à interferência de outros íons e possuem um grande poder estabilizador. Ao mesmo tempo, defloculantes orgânicos volatilizam durante a queima e são tixotrópicos, mas geralmente mais caros (Sacmi, 2010).

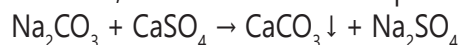
Escolher o defloculante certo e a dosagem correta para cada caso é uma constante preocupação na indústria e requer, necessariamente, uma série de testes práticos. Algumas observações gerais, baseadas na literatura e na prática experimental, podem ser mencionadas a respeito do uso de diferentes tipos de defloculantes, os quais são descritos nos itens subsequentes.

10.5.1 Defloculantes inorgânicos

Carbonato de sódio (Na_2CO_3): esse composto produz um eficiente efeito na defloculação, principalmente para argilas ricas em cálcio:



No entanto, o carbonato de sódio pode reagir com o molde de gesso, reduzindo a vida útil dos moldes:

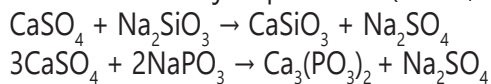


Em geral, seu uso aumenta a plasticidade e a resistência das peças secas, mas reduz a taxa de secagem. Funde em 850°C.

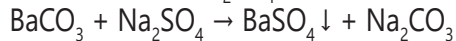
Carbonato de bário (BaCO_3): é o principal aditivo para a remoção de SO_4^{-2} , principalmente o sal solúvel sulfato de sódio (Na_2SO_4). Deve ser adicionado antes dos outros defloculantes e em pequenas dosagens de 0,02 a 0,1%. Como é insolúvel, seu uso é mais seguro do que o BaCl_2 , cujo excesso libera o Ba^{+2} – um íon fortemente floculante.

O carbonato de sódio, mencionado anteriormente, reage com CaSO_4 e CaCO_3 removendo o Ca^{+2} . No entanto,

ele não consegue remover os ânions SO_4^{2-} remanescentes que sejam solúveis, como Na_2SO_4 , até mesmo, se silicatos ou fosfatos de sódio estejam presentes (Sacmi, 2010):



Para remoção do Na_2SO_4 é necessário se adicionar o BaCO_3 :



O íon sulfato na presença de íons floculantes, como Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+3} , etc., é conhecido por dificultar o processo de defloculação, já que é adsorvido na partícula de argila, inclusive em substituição à hidroxila. Isso ocorre também quando o íon sulfato está na forma de um eletrólito forte, como o sulfato de sódio.

Silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$): é o defloculante mais utilizado pela indústria cerâmica. Tem como grande vantagem o custo bem mais baixo em relação à maioria dos defloculantes. Existem diferentes tipos referidos comercialmente pela razão $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 0,89 a 3,21. Baixas razões $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ podem conter excesso de NaOH , levando a efeitos indesejáveis, como a diminuição da plasticidade e a formação de parede corrugada na peça colada. Estudos mostraram que a razão de ~2,4 deve ser utilizada para a obtenção da viscosidade ideal, com uma boa taxa de formação de parede (Link, 2013).

O silicato de sódio aumenta o pH da barbotina e potencializa a carga negativa das partículas argilosas. Além disso, protege as partículas em suspensão de íons floculantes e precipita cátions dissolvidos de elevada carga (Reed, 1995). Não tem a mesma agressividade aos moldes de gesso, como a apresentada pelo carbonato de sódio, visto que sua reação com o molde de gesso produz o silicato de cálcio, que é insolúvel. Porém, a presença de sulfatos, em uma suspensão, reduz a ação do silicato de sódio (Sacmi, 2010).

O silicato de sódio com o carbonato de sódio e/ou o metassilicato de sódio (Na_2SiO_3) é a combinação de defloculantes mais empregada pela indústria. Os problemas citados anteriormente são mais que compensados pelo baixo custo deles. Outro fator, é o maior conhecimento (*know-how*) pelos técnicos da indústria, que os utilizam há anos.

Soda (NaOH): o uso desse produto necessita, relativamente, de longo tempo para a estabilizar a barbotina. Quando subdosado, tende ao comportamento tixotrópico e à formação de superfície corrugada na peça (Hermann, 1989). Por esses motivos, não pode ser empregado como único defloculante.

Fosfatos e polifosfatos: esses compostos, em geral, defloculam universalmente e rapidamente. De toda a série, os de maior força, são o hexametáfosfato ($(\text{NaPO}_3)_6$) e o tripolifosfato ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). O ânion fosfórico é preferencialmente adsorvido pelas partículas de argilas, aumentando consideravelmente o potencial zeta, e é capaz de formar compostos complexos com os íons floculantes (Ca^{2+} , Mg^{+2} e Fe^{+2}) do tipo $[\text{CaP}_6\text{O}_{18}]^{-4}$ e $[\text{Ca}_2\text{P}_6\text{O}_{18}]^{-2}$ (Sacmi, 2010).

As barbotinas preparadas com defloculantes de fosfatos/polifosfatos têm vida útil curta, sendo necessário sua utilização logo após o preparo, e podem aumentar a viscosidade quando aquecidas (Hermann, 1989; Sacmi, 2010).

A presença de fosfatos de sódio no efluente industrial restringe a sua disposição por razões ambientais (Reed, 1995).

10.5.2 Defloculantes orgânicos

Acrílicos e poliácridatos (de sódio ou amônio): são defloculantes eficientes e têm como principal vantagem uma maior flexibilidade operacional, ou seja, uma faixa de trabalho relativamente ampla, em termos de teor adicionado de defloculante, para se obter o grau de defloculação desejado. O ânion polimérico é facilmente adsorvido nas

partículas argilosas, o que garante uma deflocação muito eficiente e uma excelente estabilidade da barbotina. Em contrapartida, seu custo é bem maior em relação aos defloculantes inorgânicos.

Oxalatos: oxalatos de sódio e de amônio são utilizados com outros defloculantes, propiciando uma alta capacidade de deflocação. Eles precipitam completamente os íons Ca^{+2} e podem ser adsorvidos nas partículas de argila (Sacmi, 2010).

Polieletrólitos: os polieletrólitos são oferecidos por várias indústrias químicas. Em geral, apresentam uma boa deflocação e funcionam universalmente. Sua principal desvantagem é um tempo significativamente maior de colagem. Por esse motivo, sua aplicação é mais limitada, sendo mais utilizado em doses pequenas, como corretores ou auxiliares na deflocação. Outra desvantagem é a maior dificuldade no ajuste da peça colada em operações de retirada de rebarbas, devido à formação de uma crosta na parte externa da peça. Isso pode ser uma consequência da menor tensão superficial da água, do enriquecimento de eletrólitos no local e, possivelmente, de uma maior concentração de sais solúveis (Hermann, 1989).

De acordo com a definição da IUPAC, polieletrólito é "um polímero composto de macromoléculas nas quais uma porção substancial das unidades constitucionais contém grupos iônicos ou ionizáveis, ou ambos".

Huminatos e tanatos são adicionados somente com outros defloculantes. Resultam em suspensões de alto conteúdo de água, as quais se estabelecem rapidamente, podendo produzir uma superfície corrugada no lado interno das peças. Podem ser utilizados para salvar suspensões sobredefloculadas; entretanto, um longo tempo de conformação é necessário (Hermann, 1989).

10.5.3 Escolha do defloculante para barbotinas argilosas industriais

Em relação ao tipo de defloculante, ressalva-se as seguintes observações (Hogg, 1985):

- Diferentes tipos de argilas precisam de diferentes tipos de defloculantes para se obter os melhores resultados;
- Argilas plásticas (*ball clays*) que contenham linhito (matéria orgânica) são mais facilmente defloculadas com silicato de sódio e carbonato de sódio, pois, dessa forma, a matéria orgânica é dissolvida e ajuda na deflocação;
- Para argilas plásticas puras e caulins, o silicato de sódio como único defloculante produz uma boa deflocação;
- Em um caulim naturalmente de pH elevado e floculado, como consequência da presença da cal, deve-se utilizar uma pequena quantidade de fosfato de sódio ou de carbonato de sódio juntamente com o silicato de sódio. Isso reduz o tempo de envelhecimento, ou de maturação, produzindo uma barbotina mais estável.

10.6 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

10.6.1 Definições de reologia, reometria e viscosidade

Reologia: é o ramo da física que engloba o estudo da deformação de corpos plásticos e do comportamento das barbotinas cerâmicas, em relação às propriedades de escoamento/fluxo.

Reometria: é a medida da taxa e extensão da deformação de um corpo plástico ou do escoamento de uma barbotina, ambos em relação à tensão aplicada.

Viscosidade: é a resistência que o fluido oferece contra seu movimento. Essa resistência ocorre em função da transferência de momento de uma camada à outra do líquido em movimento. A viscosidade é uma medida de fricção interna de um líquido (Worrall, 1986).

De acordo com a lei de Newton (Equação 10.3; também apresentada no Capítulo 7) para líquidos viscosos em movimento, tem-se:

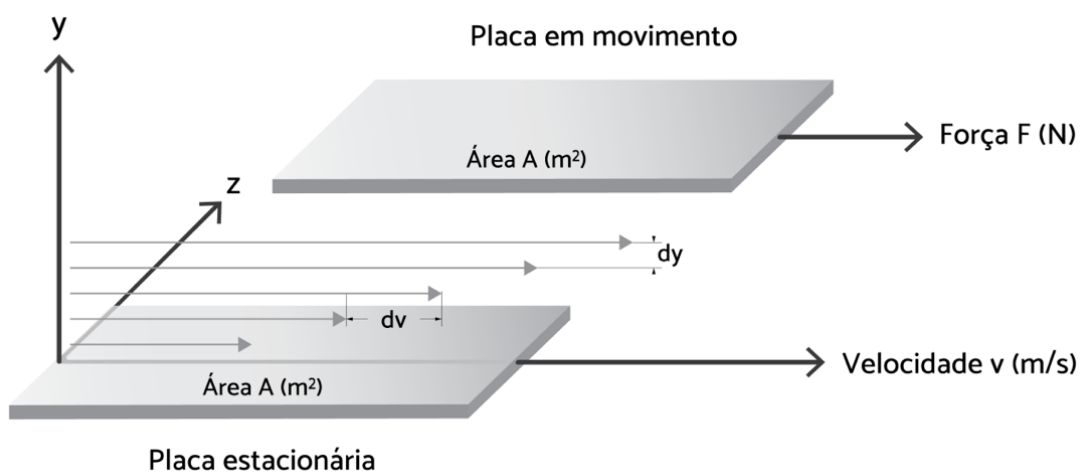
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \tag{10.3}$$

Onde,

η : viscosidade, [Pa.s]

τ : tensão de cisalhamento, [Pa]

$\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento, [s⁻¹]



Fonte: Adaptada de Heinrich, 2000.

FIGURA 10.18 Diagrama esquemático do arranjo de placas paralelas em fluxo newtoniano laminar. F: força; A: área; dy: distância entre as placas; dv: diferença de velocidade.

Considerando-se duas placas em movimento (como representado na Figura 10.18), a *tensão de cisalhamento* é a força por unidade de área necessária para superar a resistência de fricção entre o líquido e o meio. A *taxa de cisalhamento* é o gradiente de velocidade em consequência da força aplicada. Desse modo, a viscosidade é a relação entre essas grandezas. Assim, se uma força de 1 Pa é requerida para proporcionar uma diferença de velocidade de 1 m/s entre duas placas paralelas de 1 m² de área e separadas de 1 m, a viscosidade do líquido será 1 Pa.s.

A água, o óleo tipo vaselina, o álcool e a glicerina são bons exemplos de fluidos que apresentam comportamento newtoniano.

Os métodos de medição da viscosidade serão explicitados no Capítulo 12. No entanto, é bom lembrar que a medição por Copo Ford ou Gallenkamp apresenta valores relativos e relacionáveis com a viscosidade, mas não se pode, de nenhum modo, “converter os valores em viscosidade absoluta, nem dinâmica nem cinemática” (Moreno, 2005).

10.6.2 Descrição dos tipos de escoamentos existentes

10.6.2.1 Fluxos independentes do tempo

A Figura 10.19 mostra os diversos tipos de escoamentos, de acordo com as propriedades dos líquidos viscosos, chamados “reogramas”. Ao retratarem a tensão de escoamento em função da taxa de cisalhamento, são

denominados "curva de fluxo" (Figura 10.19A). A caracterização da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, por sua vez, é denominada "curva de viscosidade" (Figura 10.19B). A viscosidade é também caracterizada em função da tensão de cisalhamento e, mais comumente, em relação à quantidade de defloculante, como mostrado anteriormente (Figura 10.14).

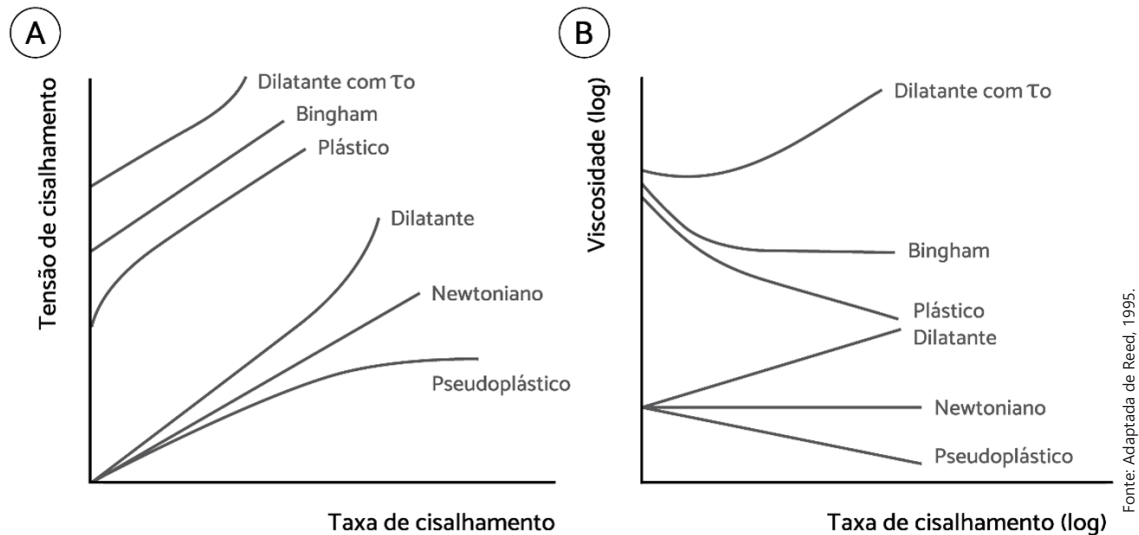


FIGURA 10.19 Representação dos modelos de escoamento de acordo com (A) Relação tensão de cisalhamento (τ) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$); (B) Viscosidade ($\log \eta$) e taxa de cisalhamento ($\log \dot{\gamma}$). Algumas curvas exibem uma tensão de escoamento, τ_0 .

Acerca da nomenclatura utilizada para se definir os tipos de fluxos, é possível encontrar algumas variações na literatura, principalmente quando consultamos a bibliografia estrangeira. Com base no comportamento mostrado na Figura 10.19, podemos listar:

- Pseudoplástico, fluidificante, afinante, *shear thinning*, *pseudoplastic*;
- Newtoniano;
- Dilatante, espessante, *shear thickening*, *dilatant*;
- Plástico, *shear thinning with yield stress*, *yield-pseudoplastic*, *plastic*;
- Bingham, plástico de Bingham, newtoniano com tensão de escoamento (τ_0);
- Dilatante com tensão de escoamento (τ_0), *shear thickening with yield stress*, *yield-dilatant*, *dilatant with limit*.

As suspensões newtonianas, dilatantes e pseudoplásticas (Figura 10.19A) são caracterizadas por uma tensão de cisalhamento igual a zero quando não há taxa de cisalhamento (ao iniciar o cisalhamento, partem do zero). Para explicá-las, é utilizada a expressão empírica da lei de potência para a curva de fluxo (também chamada expressão de Ostwald-de Waele) e sua variação para a curva de viscosidade (Equações 10.4 e 10.5):

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n \quad (10.4)$$

$$\eta = k(\dot{\gamma})^{n-1} \quad (10.5)$$

Onde,

η : viscosidade

τ : tensão de cisalhamento

$\dot{\gamma}$: taxa de cisalhamento

k : índice de consistência (determinado experimentalmente)

n : indicador do comportamento do fluxo (determinado experimentalmente)

O escoamento será dilatante para $n > 1$, newtoniano para $n = 1$ e pseudoplástico para $n < 1$.

Outros sistemas apresentam uma resistência inicial ao escoamento, necessitando de um incremento na tensão inicial para proporcionar o fluxo, denominada *tensão de escoamento* (τ_0). Pode-se então adaptar o modelo para:

$$\tau = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n \tag{10.6}$$

Quando há uma tensão de escoamento (τ_0), os fluxos podem ser dilatante com τ_0 , plástico e Bingham. O modelo geral representado pela Equação 10.6 é de Herschel-Bulkley. Assim sendo, abaixo da tensão de escoamento, os corpos cerâmicos comportam-se como sólidos elásticos. O escoamento acima da referida tensão passa a ser chamado de escoamento plástico (McCauley, 1983).

As barbotinas argilosas são tipicamente plásticas, ou seja, apresentam um valor de tensão o qual deve ser atingido para iniciar o movimento. Isso significa que as partículas (principalmente as argilosas) formam uma rede ou gel que necessita de determinada força não somente para quebrar a inércia, mas para desfazer as ligações físicas (forças eletrostáticas interparticulares) a fim de começar o escoamento. À medida que a força aumenta, essa estrutura inicial vai se desfazendo, as partículas vão se alinhando e a resistência ao fluxo ou viscosidade vai diminuindo. Portanto, as barbotinas são do tipo "fluxo plástico" (Figura 10.19A e B). A existência de uma tensão inicial τ_0 (bem como o comportamento tixotrópico, como veremos posteriormente) é importante, pois, em repouso ou em baixas taxas de cisalhamento, a viscosidade deve ser suficientemente alta para impedir a sedimentação. Por outro lado, a redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento (comportamento plástico) é fundamental para facilitar o bombeamento e o preenchimento dos moldes. Portanto, deve-se lembrar:

Viscosidade: deve ser suficientemente alta para impedir a sedimentação.

Fluxo plástico (ou afinante): a redução da viscosidade com aumento da taxa de cisalhamento facilita o bombeamento e o preenchimento dos moldes.

Os modelos encontrados na literatura representam, com maior ou menor precisão, as curvas de fluxo de diferentes barbotinas preparadas com diversos materiais e aditivos para várias aplicações. Na Figura 10.20, observa-se que o modelo de Bingham se ajusta melhor aos valores de maior taxa de cisalhamento, ocorrendo o oposto para o modelo de Casson (Equação 10.7).

$$\tau^{0,5} = k_1 + k_2(\dot{\gamma})^{0,5} \tag{10.7}$$

Onde k_1 e k_2 são constantes dependentes da estrutura do sistema.

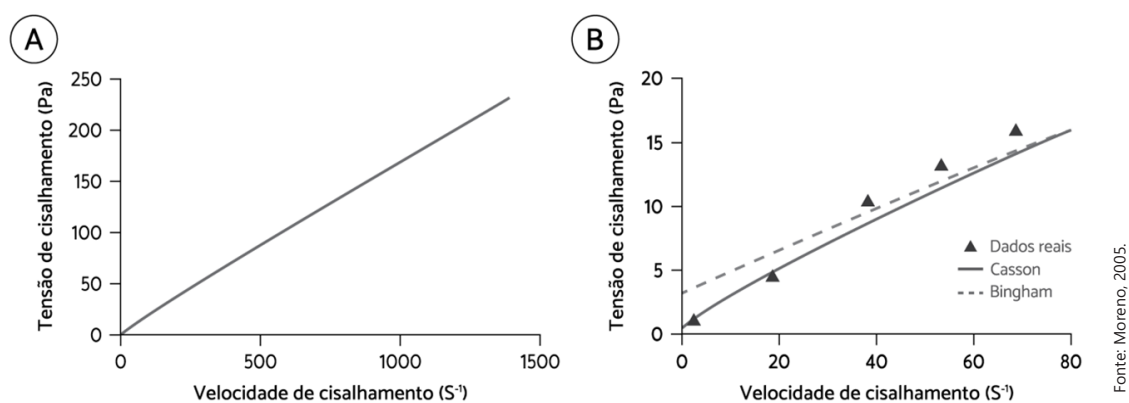


FIGURA 10.20 Representação dos modelos teóricos de Bingham e Casson em relação aos dados reais de uma barbotina de louça sanitária (45% vol de sólidos). (A) Altas taxas de cisalhamento (sobreposição dos dados práticos e teóricos); (B) Baixas taxas de cisalhamento.

Portanto, cada modelo matemático se ajusta melhor para determinado caso, como visto na Figura 10.20. Outro modelo apresentado na literatura é o modelo de Cross, recomendado por sua eficácia para prever o comportamento em regiões de velocidade de cisalhamento altas e baixas, inclusive próximas ao repouso (Setz, 2019),

mas que em determinadas condições (viscosidade muito menor que o estado de repouso e muito maior que em velocidade infinita) redefine-se ao modelo de potência (Moreno, 2005).

O termo "viscosidade aparente" é empregado no lugar de viscosidade para fluidos não newtonianos. Como a viscosidade aparente terá relação somente com uma taxa de cisalhamento, faz-se necessária a medição de uma série completa de taxas de cisalhamento para caracterizar o sistema. Para fluidos newtonianos, ao contrário, basta uma taxa de cisalhamento para se caracterizar a viscosidade, já que essa se mantém constante em todas as taxas de cisalhamento e depende somente da temperatura.

Os escoamentos não newtonianos ocorrem devido à formação de uma estrutura interna, que surge em razão da formação de uma rede de ligação entre as partículas, como referido anteriormente para as barbotinas argilosas. Esse fato explica também o comportamento de escoamento plástico em relação à magnitude da tensão de escoamento. É preciso compreender que essa rede de ligação pode não ser totalmente destruída no início do escoamento, ou pode ser construída ou reconstruída no decorrer do escoamento. Acredita-se também que pode ocorrer quebra e reconstrução simultaneamente em diferentes regiões. O tipo de fluxo pode ser afetado também pela orientação, pelo alongamento e pela deformação das partículas (e aglomerados) e, até mesmo, pelo rompimento ou pela formação de aglomerados, como mostra a Figura 10.21. Esses fenômenos explicam, portanto, os diversos tipos de fluxos existentes e mostrados na Figura 10.19.

		Partículas em suspensão	
		Em repouso	Em fluxo
Efeito do cisalhamento	Orientação		
	Extensão		
	Deformação		
	Desaglomeração		

Fonte: Moreno, 2005.

FIGURA 10.21 Efeito do cisalhamento sobre partículas em suspensão.

Assim sendo, em um escoamento, pode ocorrer o "afinamento do fluxo" (comportamento plástico) quando a viscosidade aparente diminui com a taxa de cisalhamento. Nesse caso, a curva é de escoamento plástico. Porém, quando passa pela origem, é denominada pseudoplástica, já que não há uma tensão inicial de escoamento. Pode ocorrer o "espessamento do fluxo" quando a viscosidade aparente aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Nesse último caso, a curva recebe o nome de dilatante ou dilatante com τ_0 (McCauley, 1983).

O termo "dilatante" origina-se de suspensões concentradas em que a massa líquida ocupa somente os espaços entre as partículas, de modo que o aumento da taxa de cisalhamento cria cavidades na massa, levando ao aumento de volume. Como a quantidade de líquido permanece constante e, ao mesmo tempo, as interações entre partículas aumentam com o incremento da taxa de cisalhamento, corre o aumento de viscosidade (Sacmi, 2010).

A magnitude necessária a uma taxa de cisalhamento varia conforme o processo (Moreno, 2005):

- Atomização: $10^3 - 10^4$ (s^{-1});
- Extrusão: $10^2 - 10^3$ (s^{-1});
- Mistura e bombeamento: $10^1 - 10^3$ (s^{-1});
- Colagem: $< 10^1$ (s^{-1}).

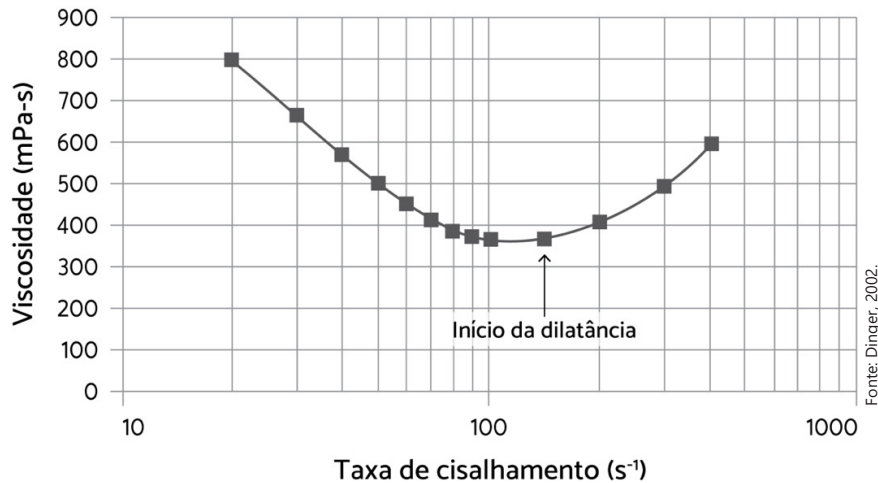


FIGURA 10.22 Reograma mostrando comportamento plástico até 150s⁻¹ e, após, comportamento dilatante.

Apesar das taxas baixas do processo de colagem, a barbotina deve ser testada para taxas bem maiores, já que ela será bombeada. O tipo de fluxo pode mudar de comportamento de acordo com a magnitude da taxa, passando de plástico para dilatante. Esse caso é exemplificado pela Figura 10.22. O aumento da resistência ao movimento deve ser previsto no dimensionamento das bombas, misturadoras, etc.

10.6.2.2 Fluxos dependentes do tempo

Os tipos de fluxos considerados até aqui independem da variável tempo, ou seja, as medições são feitas infinitamente rápidas ou de modo que o tempo de análise não afete significativamente a análise. Esse comportamento é ilustrado na Figura 10.23, na qual se observa que o comportamento da curva é o mesmo tanto para o aumento da taxa de cisalhamento quanto para o decréscimo.

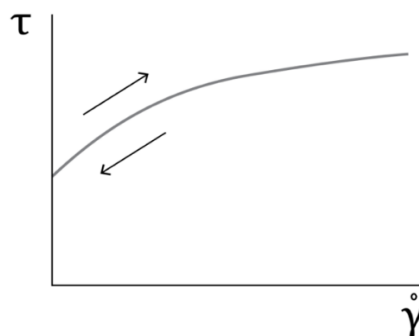


FIGURA 10.23 Reograma de um fluido com comportamento independente do tempo. Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento.

Em geral, os sistemas dependem da variável tempo. Normalmente, a tensão de cisalhamento de um barbotina cai sob agitação constante (Figura 10.24). Isso é esperado, porque a interação (aglomeração) das partículas vai diminuindo com o tempo de agitação.

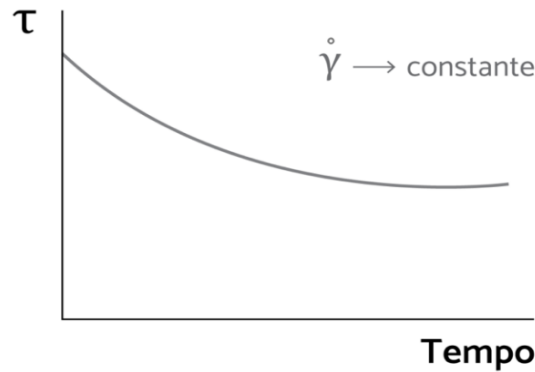


FIGURA 10.24 Redução da tensão de cisalhamento sob agitação constante.

As suspensões argilosas em repouso se tornam mais espessas, aumentando a viscosidade, ou seja, as partículas vão formando a já referida rede de contatos, aumentando a resistência ao escoamento. Ao sofrerem agitação, voltam à condição fluida original. Esse fenômeno dos fluidos que possuem essa dependência reversível com o tempo é conhecido como tixotropia. Mas, quando um fluido só diminui a viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, não é necessariamente um fluido tixotrópico. A tixotropia depende da variável tempo.

Quando ocorre o aumento de viscosidade do fluido sujeito a uma taxa constante de cisalhamento, o fenômeno é conhecido como reopexia. Assim, as suspensões que ficam mais rígidas ou que formam gel sob vibração ou agitação são reopéticas. A Figura 10.25 ilustra a diferença da curva característica de cada fluido com o aumento da taxa de cisalhamento e com sua diminuição. Nota-se que, na Figura 10.25, o "caminho de volta" não coincide com o de ida, ou seja, há uma interação das partículas com o tempo, a qual afeta a resistência ao movimento, o que explica a diferença de comportamento mostrada nas Figuras 10.23 e 10.25. A representação do caminho de volta, como na Figura 10.25, é importante, pois é associada com a variável tempo.

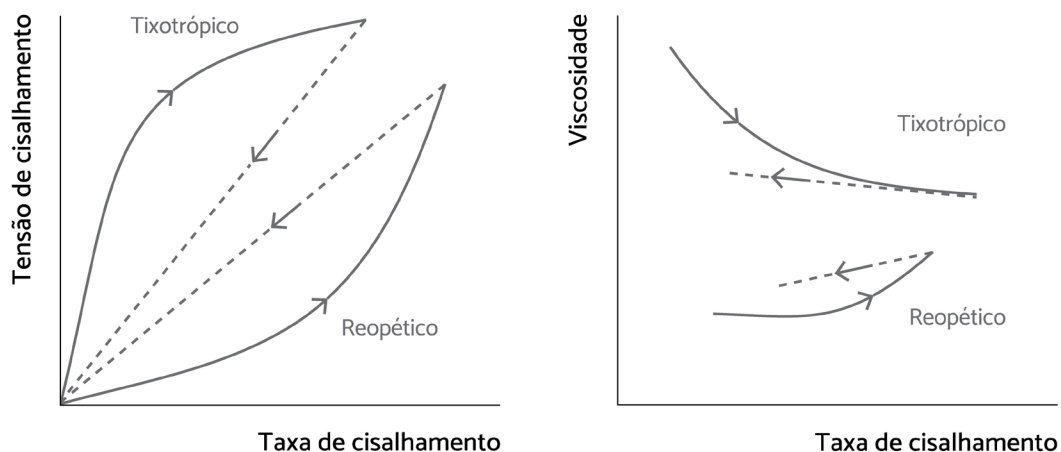
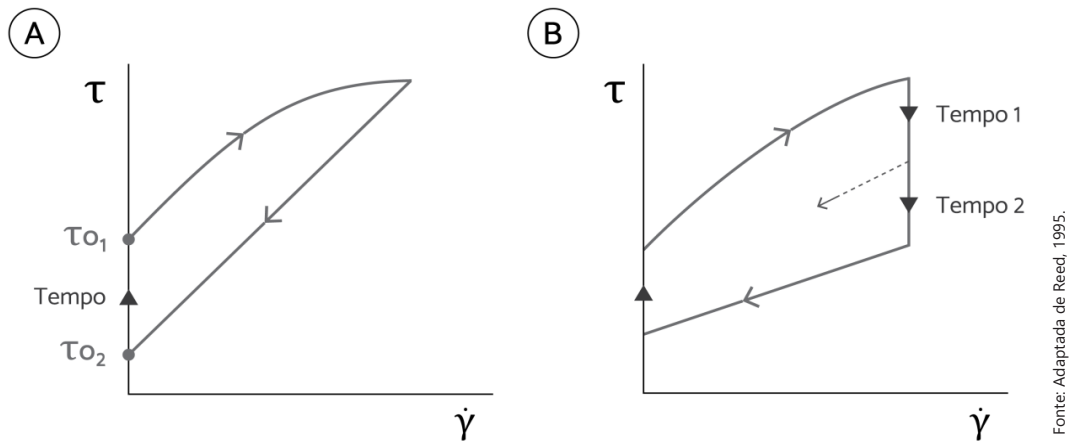


FIGURA 10.25 Diferença entre fluxo tixotrópico e reopético.

Outra forma de representar a tixotropia é mostrada na Figura 10.26. Em repouso, ocorre o aumento da tensão de cisalhamento (e da viscosidade) (Figura 10.26A). Já sob agitação constante, ocorre a diminuição da tensão, cuja redução é proporcional ao tempo de ensaio (Figura 10.26A).



Fonte: Adaptada de Reed, 1995.

FIGURA 10.26 Comportamento tixotrópico. (A) Em repouso; (B) Sob agitação constante.

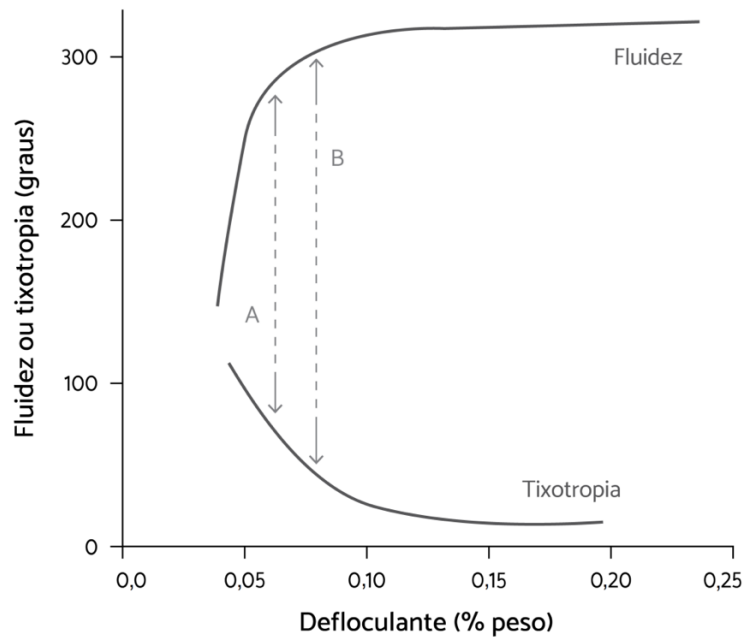
Observando a Figura 10.26, é possível se deduzir que a tensão de cisalhamento e a viscosidade dependem do tipo e do tempo de agitação (e/ou tempo de repouso). Assim, uma medição só faz sentido quando são registrados o tempo e o tipo de agitação aplicados a uma barbotina, principalmente quando se confecciona a curva viscosidade em função do teor de defloculante, na qual não aparece a taxa de cisalhamento. Outra questão, importante de se frisar, é a padronização do tempo e da agitação antes de se começar o ensaio de medição reométrica (vide Capítulo 12). As barbotinas são fortemente influenciadas pelas condições pré-teste, ou seja, se vieram do moinho, da misturadora, de repouso, etc. Normalmente, isso é referido na literatura como o “histórico da agitação”.

Os sistemas cerâmicos sofrem a interferência de diversos fatores, como a composição química, as fases minerais, a distribuição de tamanho de partícula, a área superficial das partículas coloidais e a presença de modificadores coloidais (McCauley, 1983). Oliveira *et al.* (2004) citam ainda outros fatores que intervêm na reologia de barbotinas:

- Concentração de sólidos;
- Propriedades físicas do meio líquido;
- Temperatura;
- Características físicas das partículas (granulometria, formato, área superficial específica, rugosidade superficial, etc.);
- Forças de interação entre as partículas (atração, repulsão);
- Concentração de defloculante no meio líquido;
- Peso molecular e conformação espacial da molécula de defloculante;
- Espessura da camada de moléculas de defloculante adsorvidas em torno das partículas.

Esses fatores citados acima explicam a dificuldade de prever o comportamento de uma determinada suspensão cerâmica, de modo que os ensaios laboratoriais são fundamentais para a caracterização da reologia das barbotinas. Preferencialmente, os testes devem conter o máximo de informações possíveis, como já listado anteriormente: temperatura, concentração de sólidos, quantidade de defloculante, etc.

A dependência da quantidade de defloculante adicionada em uma barbotina é mostrada na Figura 10.27, na qual o ponto B é o que melhor reflete as qualidades desejadas de uma barbotina. Aparentemente, o ponto A já apresentaria uma boa condição de defloculação, mas o seu ajuste fino (ponto B) apresentou, na prática, uma coágulo mais favorável.



Fonte: Cubbon, 1994.

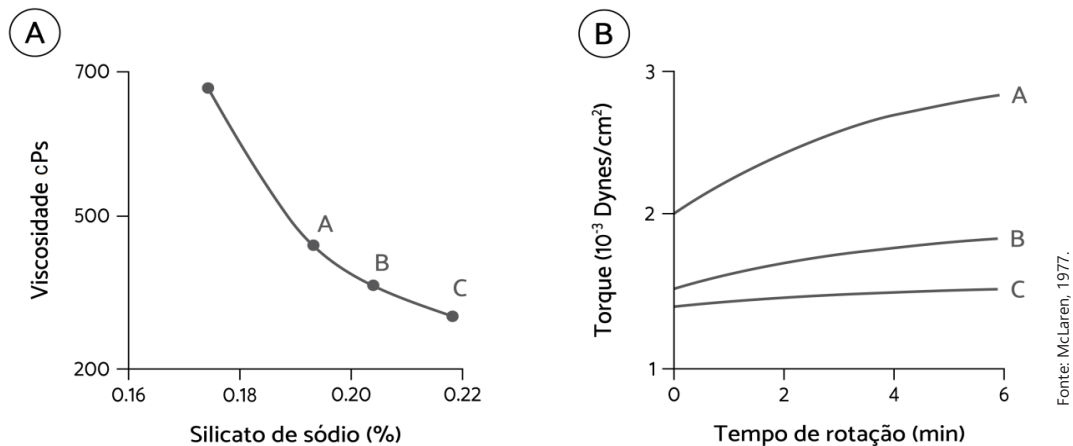
FIGURA 10.27 Dependência da fluidez ou tixotropia em relação à quantidade de defloculante em uma barbotina de louça vítrea. A melhor adição é a B.

Observa-se, na Figura 10.27, na menor quantidade adicionada de defloculante (ponto A), que a barbotina apresenta menor fluidez e elevada tixotropia. Aumentando-se um pouco o teor de defloculante (ponto B), a barbotina alcança as propriedades reológicas desejadas. Esse ponto pode ser obtido, por exemplo, com a adição de defloculante da mistura de silicato de sódio e carbonato de sódio ou com ácido poliacrílico (nas formas de sódio ou amônio) (Cubbon, 1994).

Podem-se mencionar algumas situações típicas e as soluções pertinentes, na relação tixotropia-fluidez (Cubbon, 1994):

- Fluidez baixa e elevada tixotropia: é o ponto A na Figura 10.27, sendo ajustado aumentando-se o teor de defloculante, como explicado anteriormente;
- Viscosidade alta e tixotropia correta: a barbotina é ajustada adicionando-se mais água. Isso aumenta a fluidez sem afetar muito a tixotropia. Porém, essa ação reduz a densidade da barbotina, contrariando o princípio de ajustar as propriedades reológicas a partir de uma dada densidade;
- Barbotina sobredefloculada: pode ocorrer em consequência de mudanças nas matérias-primas. A correção varia conforme o *layout* da empresa. Pode-se adicionar maior quantidade de quebras a verde, misturar com uma barbotina subdefloculada ou, até mesmo, adicionar gesso ou sais flocculantes. Desse modo, a tixotropia tende a aumentar, assim como, a taxa de formação de parede. É importante salientar que, muitas vezes, é dada atenção especial ao íon SO_4^{-2} ou ao nível de sulfato. Contudo, o mais importante é controlar o cátion associado ao sulfato, pois Mg^{+2} e Ca^{+2} têm poder flocculante muito maior que o Na^+ (McLaren, 1977).

O tempo de medição de tixotropia difere dependendo da prática industrial. Tempos mais longos são mais representativos. Utilizando o viscosímetro de disco rotativo tipo Brookfield podem-se realizar testes em baixas taxas de cisalhamento de até uma hora. Assim, pode-se ter uma melhor noção do comportamento tixotrópico (Cubbon, 1994).



Fonte: McLaren, 1977.

FIGURA 10.28 Viscosidade em função do teor de silicato e medida da tixotropia por meio do torque versus tempo de rotação, em viscosímetro Brookfield.

A tixotropia é medida com o viscosímetro Brookfield, de modo mais preciso do que com o Gallenkamp. Para isso é necessário deixar a haste girando em baixas taxas de cisalhamento por um tempo predeterminado e medir o torque final. Quanto maior o torque, maior será a tixotropia, como ilustrado na Figura 10.28B.

10.7 O CONTROLE DA COLAGEM NO DIA A DIA DA INDÚSTRIA

Em uma indústria, é estabelecida uma rotina operacional, que vai desde a seleção de matérias-primas até a caracterização do produto final. A sequência de procedimentos não pode parar ou atrasar em nenhuma etapa, inclusive na complexa fase de preparação das barbotinas. Assim, muitos dos aspectos abordados aqui, embora conhecidos, nem sempre podem ser realizados, seja por ordem de custo ou tempo. Por exemplo, um maior tempo de maturação facilita o controle da reologia das barbotinas, assim como um procedimento analítico mais demorado fornece dados mais precisos.

Basicamente, a barbotina é caracterizada no laboratório, conforme listado a seguir:

- Composição química: fluorescência de raios X, absorção atômica;
- Constituintes minerais: difração de raios X, microscopia;
- Distribuição de tamanhos de partículas e teor de coloides: analisador de tamanho de partículas a laser, sedígrafo, etc.;
- Área superficial específica: índice azul de metileno (IAM), analisador de área superficial;
- Modificadores coloidais (matéria orgânica e sais inorgânicos): sulfatos e sais solúveis no espectrofotômetro, matéria orgânica no fotocolorímetro;
- Comportamento reológico: viscosímetros.

10.7.1 Sequência para a preparação de uma barbotina industrial

A caracterização da barbotina subsidia a prática adotada na sua preparação industrial, definindo-se os tipos e a dosagem dos defloculantes. Como já visto, o uso de silicato de sódio com carbonato de sódio facilita a dissolução da matéria orgânica, o que ajuda na defloculação. O carbonato de bário é o principal aditivo para a remoção de SO_4^{2-} . Então, dependendo do tipo de argila e dos resultados de laboratório, cada indústria deverá adaptar seus

procedimentos.

A sequência para a preparação de uma barbotina industrial é descrita com base nas recomendações de McLaren e Phelps (1977):

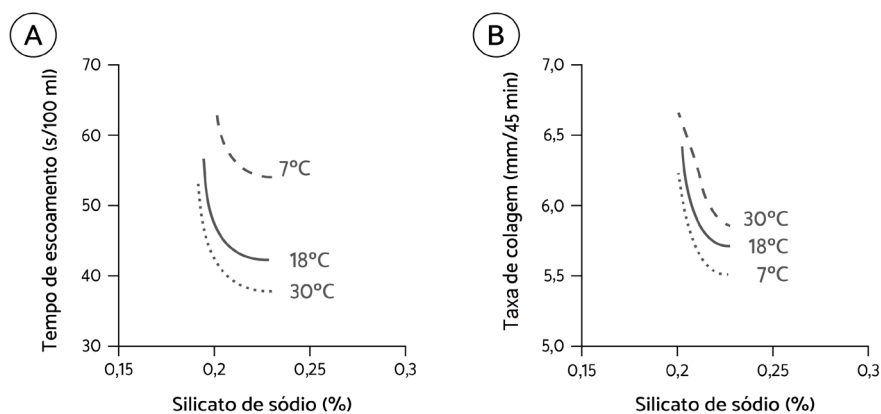
- Dissolver o carbonato de sódio em água quente (50-60°C). Em seguida, misturar com as argilas pretas sobre forte agitação durante 30 minutos e depois acrescentar as argilas brancas;
- Adicionar, junto com as argilas claras, metade da quantidade estimada de silicato de sódio e agitar por ~30 minutos. Isso garante a interação dos humatos com os colóides;
- Acrescentar os caulins e agitar por mais 15 min. Se necessário, introduzir o CaSO_4 como corretivo (barbotinas pouco tixotrópicas ou com baixa taxa de formação de parede) e mais silicato de sódio para garantir a fluidez;
- Adicionar as matérias-primas não plásticas. Se necessário, acrescentar mais silicato de sódio para garantir a adequada deflocação. Agitação por mais 30 minutos;
- Deixar envelhecer por um mínimo de 24 horas;
- Corrigir a densidade. Deflocular até a viscosidade ideal. Peneirar. Estocar em tanque sob leve agitação.

10.7.2 Parâmetros práticos de influência na viscosidade da barbotina e na taxa de colagem

Os parâmetros de influência sobre a barbotina, a qualidade da peça colada e a taxa de colagem, bem como uma breve fundamentação em relação aos resultados experimentais, são apresentados a seguir, de acordo com McLaren e Phelps (1977).

Efeito da temperatura: o aumento de temperatura favorece uma maior taxa de colagem. Aparentemente, pode parecer confuso, pois o aumento de temperatura diminui a viscosidade, e, como já citado, as barbotinas de baixa viscosidade, ou muito defloculadas, apresentam menor taxa de colagem final. A explicação reside no fato de que o aumento de temperatura leva à redução da viscosidade da água, a qual flui mais rapidamente na sua absorção no molde, aumentando, principalmente, a taxa de filtração (e difusão) através da espessura da parede da peça em formação, favorecendo a uma colagem mais rápida (ver também o Capítulo 4 e Equação 4.1).

A barbotina pode ser aquecida utilizando trocadores de calor. Do mesmo modo, o uso de moldes aquecidos traz boas taxas de colagem. Esse comportamento é mostrado na Figura 10.29.



Fonte: McLaren, 1977.

FIGURA 10.29 Efeito da temperatura da barbotina e do teor de defloculante sobre: (A) A fluidez; (B) A taxa de colagem.

Efeito da quantidade de partículas menores que 1 µm: a taxa de colagem é controlada pela quantidade de partículas coloidais que interfere na permeabilidade da camada depositada. Na Figura 10.30, pode-se observar que a introdução de maior quantidade de partículas coloidais diminui a taxa de colagem. Quando a percentagem de

partículas menores que 1 μm é reduzida para teores inferiores a 18%, a taxa de colagem cresce rapidamente. Como a fração coloidal determina a maior parte da área superficial (de todas as partículas) em uma barbotina, caso o valor da abscissa fosse "área específica (m^2/g)", seria obtido um comportamento análogo ao mostrado pela curva da Figura 10.30.

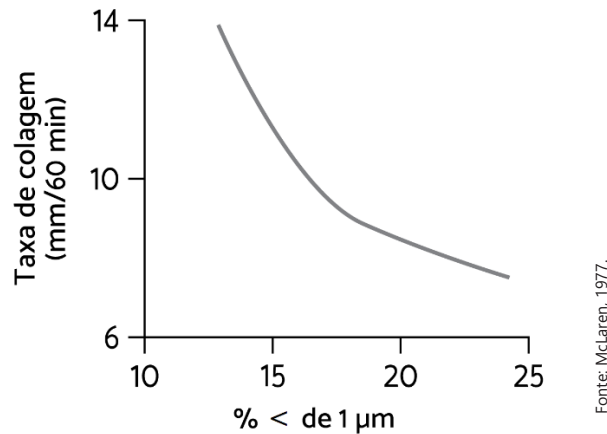


FIGURA 10.30 Efeito da fração granulométrica fina (% de partículas < 1 μm) sobre a taxa de colagem.

Efeito da distribuição granulométrica dos materiais não coloidais: a troca de uma matéria-prima com distribuição de tamanho de partículas mais grosseira por outra mais fina, seja essa matéria-prima um caulim ou um não plástico, vai interferir no comportamento de defloculação da barbotina. É sempre importante cuidar o percentual de fração coloidal, como vimos anteriormente. Mas é igualmente importante controlar toda a distribuição granulométrica das matérias-primas, ou seja, deve-se atentar também ao efeito da porção intermediária da curva de distribuição granulométrica sobre a defloculação. Desse modo, no controle da moagem das matérias-primas, deve-se lembrar que até mesmo materiais passantes em peneiras idênticas possuem diferenças na distribuição de tamanho de partículas. Portanto, a caracterização do particulado após a moagem deve ser bem precisa. Na Figura 10.31, é mostrado o efeito da alteração da distribuição granulométrica de partículas > 1 μm (fração não coloidal). Na massa de porção intermediária mais fina, é obtida uma viscosidade menor para o mesmo consumo de defloculante.



FIGURA 10.31 Efeito da fração intermediária mais fina ou mais grosseira (materiais não coloidais) sobre a viscosidade.

Efeito da tixotropia e do tipo de íon floculante: a Figura 10.32 mostra o aumento da taxa de colagem (peso/tempo) em todas as curvas, com o aumento da tixotropia. Para curvas distintas, nota-se uma taxa muito diferente, considerando um mesmo coeficiente de tixotropia. Isso é explicado pela diferença do tipo de cátion trocável presente na argila. Assim, não se pode pensar apenas no controle do teor de sulfato (SO_4^{-2}) em uma barbotina, é necessário analisar qual tipo de cátion está associado ao íon sulfato. A adição de MgSO_4 aumenta muito mais a taxa de colagem do que a adição de Na_2SO_4 . Portanto, é imperativo observar quais cátions estão influenciando o comportamento tixotrópico de uma barbotina.

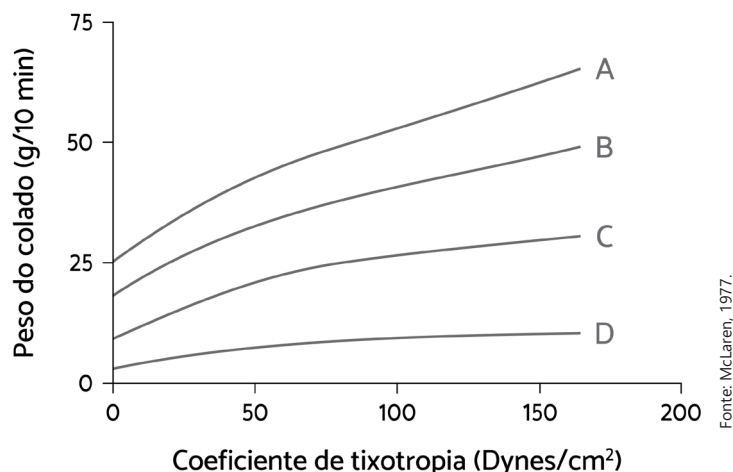


FIGURA 10.32 Variação da taxa de colagem com a tixotropia de uma argila refratária sob diversas formas monoiónicas. (A) H^+ – Argila; (B) Mg^{++} – Argila; (C) Ca^{++} – Argila; (D) Na^+ – Argila.

Efeito da permeabilidade do molde: a redução da quantidade de água da razão água/gesso na formação do molde de gesso diminui o tamanho de poro, aumentando, conseqüentemente, a pressão de sucção do molde. Seria de esperar o aumento da taxa de colagem. No entanto, uma deposição muito rápida das partículas na parede do molde pode levar à formação de uma camada muito compacta e de baixa permeabilidade. Desse modo, em virtude da baixa capacidade de transferência de água em poros pequenos, a colagem será lenta. Aumentando-se a razão água/gesso, os poros (ou dutos) são maiores no molde, e o transporte de água é mais fácil. Por conseguinte, mesmo que a pressão de sucção seja menor em um molde com poros de maior diâmetro, a taxa final de colagem será maior. Contudo, existe um ponto ótimo de diâmetro de poro, acima do qual (aumentando ainda mais o poro), ocorrerá a diminuição da taxa de colagem. Conseqüentemente, a razão água/gesso deve ser adequada ao tipo de molde que se deseja produzir, já que o tempo de colagem será influenciado pela estrutura do gesso curado no que tange à relação porosidade e pressão de sucção. Além disso, deve-se prestar atenção à possibilidade de ocorrer ataque químico ao molde, com a formação dos sais de cálcio insolúveis que se depositam na superfície de parede, reduzindo a pressão de sucção e, conseqüentemente, reduzindo a vida útil do molde.

Os itens mostrados anteriormente devem ser ponderados juntamente com a discussão apresentada no Capítulo 4 (Item 4.3 – Conformação no estado de barbotina; Equação 4.1), no qual é analisada a influência de fatores da barbotina, como a concentração de sólidos, a viscosidade da água, a temperatura, o tamanho de partícula, etc.

10.8 A PLASTICIDADE E A TRABALHABILIDADE DA MASSA

Nos capítulos precedentes, abordamos a consistência da batelada (Capítulo 3) e a conformação em estado plástico (Capítulo 4), bem como diversos aspectos e parâmetros que envolvem o processamento de massas plásticas. Dentre eles, vimos as propriedades coloidais das argilas e o comportamento reológico no presente capítulo. Nesse item 10.8, são reunidos os conceitos e as propriedades fundamentais sobre a plasticidade, muitos dos quais já vinham sendo discutidos, mas agora são organizados e analisados de modo mais didático. Trataremos da caracterização e da preparação da massa plástica no laboratório no Capítulo 12.

Na moldagem plástica de louças, o controle da plasticidade e do comportamento reológico de uma massa cerâmica é essencial à produção de itens de qualidade. Particularmente na extrusão, se a viscosidade e a plasticidade forem muito altas, geram pressões muito elevadas na extrusora, possibilitando a formação de trincas nas peças conformadas no *roller*, quando as tensões residuais devem ser rapidamente acomodadas. Com uma massa pouco coagulada ou de baixo teor de sólidos, a "bolacha" tende a aderir no cabeçote do *roller*, ou pode ocorrer a deformação do item após a moldagem. Casos mais graves, em que a massa é lançada excessivamente para fora do *roller* durante a moldagem, são também explicados pela reologia inadequada da massa.

Embora a plasticidade da massa seja comumente associada a uma boa moldagem plástica, ela é um parâmetro essencial na prensagem isostática. Uma adequada plasticidade ou "maciez" dos grânulos significa uma deformação adequada ao preenchimento do molde, maximizando a densidade a verde e evitando a formação de defeitos.

As argilas são as matérias-primas responsáveis pela formação de uma massa coesiva capaz de ser moldada e de manter a rigidez e a resistência da peça após a conformação. As outras matérias-primas, como os fundentes e o quartzo, não têm essa competência e, por isso, são chamadas de não plásticas. Assim, a plasticidade de uma massa industrial depende da escolha de boas argilas plásticas. No entanto, existe uma série de fatores que devem ser analisados pormenorizadamente, como veremos a seguir.

10.8.1 Definição de plasticidade

Conceitualmente, a plasticidade é a propriedade que um material possui de se deformar pela aplicação de uma força e de manter essa deformação quando a força aplicada é retirada. Conhecemos essa definição do estudo dos diagramas de tensão e deformação, como ilustrado na Figura 10.33. Um corpo plástico é um material que apresenta tenacidade e resistência à deformação plástica.

Na Figura 10.33, observa-se que, inicialmente, a tensão aplicada causa uma deformação linear e reversível (A) até atingir a tensão de escoamento (ou tensão crítica de fluência, que significa superar a resistência ao cisalhamento) no ponto B, onde começa a deformação plástica e irreversível (C) até o ponto de ruptura (D). Similarmente, quando o granulado é prensado, deve-se alcançar a tensão de escoamento dos grânulos para que eles deformem, conformando a peça, a qual sofrerá uma pequena descompressão ao sair do estampo devido à recuperação elástica. Do mesmo modo, a tensão de escoamento deve ser superada para que uma massa plástica flua na extrusora.

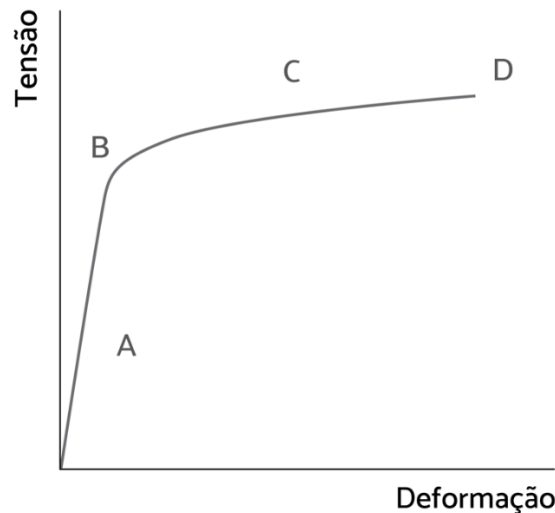


FIGURA 10.33 (A) Deformação elástica; (B) Ponto de escoamento; (C) Deformação plástica; (D) Ponto de ruptura.

É claro que, na prática, o termo plasticidade tem um significado bem mais amplo. Em face disso, alguns autores, sugerem uma divisão entre os termos "plasticidade" e "trabalhabilidade", sendo "plasticidade" uma propriedade do material e "trabalhabilidade" uma qualidade do processamento (Carty, 1998). Barba et al. (2002) salientam que se utiliza "plasticidade" indistintamente para designar um comportamento das argilas que depende do teor de água (o que seria equivalente a "trabalhabilidade"), e também como "plasticidade intrínseca", a qual independe do teor de água e se refere a uma propriedade tecnológica das argilas. Nesse livro, utilizamos o termo "plasticidade" com seu significado usual (plasticidade ou trabalhabilidade).

Uma massa será mais plástica que outra quando ela possuir uma maior deformação sem se romper. Mas, sempre que se comparam duas formulações ou duas argilas, deve-se considerar o teor de água necessário à otimização da plasticidade. Como vimos no Capítulo 4, uma massa plástica ideal deve conter o maior conteúdo de sólidos para se obter um fluxo contínuo. Assim sendo, uma argila será melhor ou mais plástica que outra quando ela propiciar a deformação requerida ao processo com o menor conteúdo de água.

Após a seleção de argilas plásticas, o modo mais fácil de controlar a trabalhabilidade de uma massa é pelo teor de água. O aumento do teor de água leva ao incremento da distância entre partículas, fornecendo um meio lubrificante que permite o deslizamento das partículas umas sobre as outras. Contudo, para evitar o excesso de água e um desnecessário atraso no processo de secagem, torna-se imperativo compreender como funciona o mecanismo de deformação plástica e as variáveis que interferem na plasticidade.

10.8.2 O mecanismo de deformação plástica

Como mostrado no item 10.3.2, a coagulação de uma massa depende da relação das forças interparticulares. A força de atração, fundamental à coesão do sistema, depende ainda da tensão superficial da água. Uma série de fatores influencia essa força:

- A concentração de partículas;
- O tipo e a concentração dos íons dissolvidos;
- A distribuição de tamanhos e a morfologia de partículas;
- O pH e a temperatura.

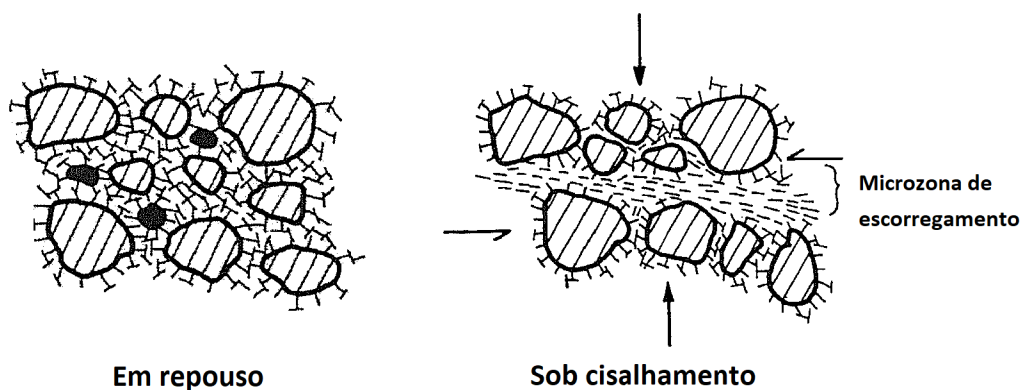
Uma teoria encontrada comumente na literatura explica que a natureza coloidal das argilas é responsável pelo desenvolvimento da plasticidade devido à ação dos contraíons que formam uma ligação com suficiente rigidez entre as partículas. Quanto mais fina for a camada de água que envolve as partículas, maior a força de atração e, como resultado, maior a plasticidade. Outra teoria afirma que a plasticidade é fruto do equilíbrio entre a capila-

ridade, que aproxima as partículas, e as forças de repulsão (Onoda, 2002).

A interpretação a partir da mecânica dos solos é bem aceita na área cerâmica. Vejamos sua aplicação em três situações (Onoda, 2002):

- Massa não plástica (somente quartzo ou alumina, por exemplo): devido ao tamanho relativamente grande do particulado, a estrutura de poros e canais permite um excessivo fluxo de água quando a pressão é aplicada, sem deformar plasticamente.
- Massa plástica não coagulada de alta densidade: em consequência do alto teor de sólidos, não ocorre a compactação quando a pressão hidrostática é aplicada, porque a pressão expansiva ou dilatância da massa é alta. Na extrusão, o esforço cisalhante causa a expansão do corpo, podendo ocorrer o bloqueio do fluxo.
- Massa plástica coagulada: mesmo em uma concentração de sólidos menor que a do caso anterior, uma tensão efetiva é desenvolvida. A estrutura interconectada de partículas é relativamente fraca (não é rígida) e permite uma alta compressibilidade em um amplo intervalo de trabalho. Desse modo, o corpo atinge a condição de saturação (preenchimento total dos poros), e a tensão de cisalhamento alcança o ponto de escoamento, desenvolvendo o fluxo plástico necessário à extrusão.

Um modelo sobre o comportamento plástico foi desenvolvido em concordância com a teoria formulada a partir dos estudos da mecânica dos solos. A Figura 10.34A mostra um corpo plástico em repouso com partículas grandes – como o quartzo – revestidas por partículas coloidais de argilas juntamente com a água de filme que envolve cada partícula, de modo que a água livre ou de plasticidade fique retida entre as partículas. Observa-se também a presença de pequenos poros (círculos escuros). Na Figura 10.34B, é ilustrado o mecanismo de formação de microzonas de escorregamento ou planos de cisalhamento, quando é aplicada uma força compressiva (tensão normal) capaz de densificar o corpo (ocorrendo a saturação dos poros) e de formar uma tensão de cisalhamento que provoca a deformação plástica. Essa deformação é possível graças à orientação das partículas lamelares de argila e à água pressurizada entre as partículas, a qual atua como um lubrificante líquido. A formação de uma elevada concentração de zonas de escorregamento é necessária para o fluxo plástico (Reed, 1995). Por conseguinte, é muito importante a homogeneidade da microestrutura, caso contrário, a concentração de uma tensão pode levar ao aparecimento de trincas devido à resistência ao cisalhamento.



Fonte: Reed, 1995.

FIGURA 10.34 Modelo da estrutura de uma massa plástica floclada em repouso e sob tensão compressiva.

10.8.3 Parâmetros e variáveis que interferem na plasticidade

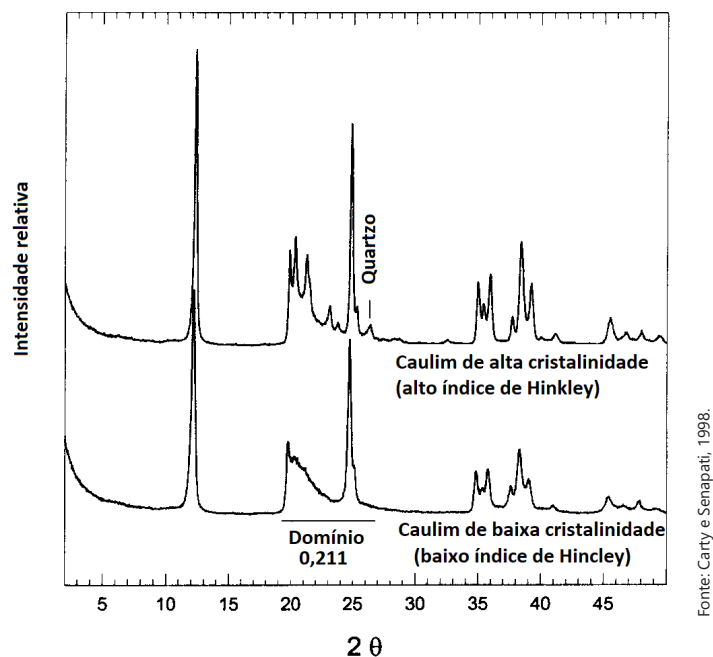
10.8.3.1 Matérias-primas

O tipo de argila e as características dos argilominerais estão entre os fatores que mais interferem na plasti-

cidade do sistema água + argila. É sabido que cada tipo de argilomineral terá maior ou menor influência sobre a plasticidade da massa, dependendo da proporção água/argila. Outras características, como o grau de cristalinidade da fase e o formato e o tamanho de partículas, podem interferir na plasticidade, mas, em geral, em ordem crescente de plasticidade, tem-se:

Caulinita < illita, clorita < montmorilonita

Apesar de raramente ser considerada como um fator importante no desenvolvimento de uma massa industrial, a cristalinidade da caulinita afeta o grau de plasticidade da massa, e a sua menor cristalinidade favorece o aumento de plasticidade. A Figura 10.35 apresenta a difratometria de dois tipos de caulins. O grau de cristalinidade é medido pelo índice de Hinkley, comparando-se a intensidade dos picos na região do ângulo θ de domínio 0,211 (Carty, 1998).



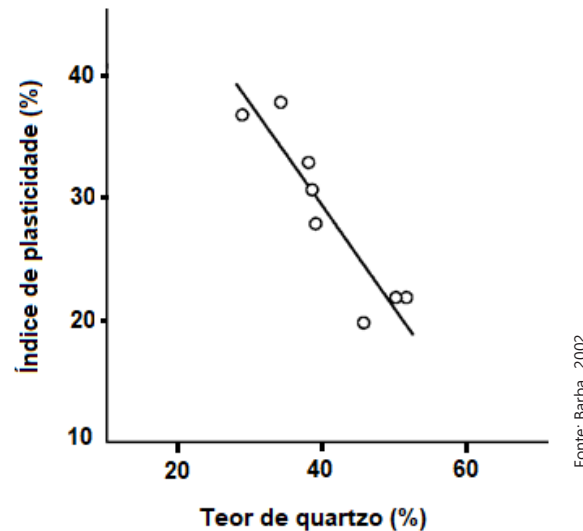
Fonte: Carty e Senapati, 1998.

FIGURA 10.35 Padrões de difração de raios X mostrando a diferença de cristalinidade entre caulins. Pequeno pico de quartzo livre na amostra de alta cristalinidade não interfere no resultado.

Outras matérias-primas, como o quartzo, o feldspato e outros minerais não plásticos, são utilizadas com uma granulometria bem mais grosseira do que a das argilas e reduzem significativamente a plasticidade. A influência dos aditivos e dos íons dissolvidos foi discutida previamente (Item 10.3.2).

10.8.3.2 Teor de quartzo na massa

Diversos estudos foram realizados para se avaliar a variação da plasticidade em relação ao teor de quartzo presente em argilas plásticas. Na Figura 10.36, à medida que aumenta o conteúdo de quartzo, o índice de plasticidade, medido pelo método de Atterberg, é diminuído. Isso ocorre porque a presença em uma argila de um material não plástico, como o quartzo, tem dois efeitos: aumento do tamanho médio das partículas e redução do teor de argilominerais. Para um melhor controle da plasticidade é imperativo se trabalhar com argilas beneficiadas, de modo que o teor de quartzo na massa seja uma consequência direta da quantidade de quartzo adicionada, em geral, na forma de areia de quartzo.



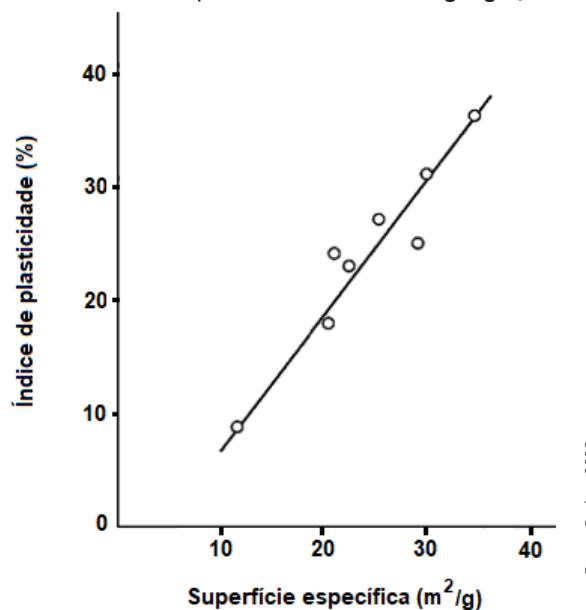
Fonte: Barba., 2002.

FIGURA 10.36 Variação da plasticidade de argilas plásticas em relação ao seu teor de quartzo. Método de Atterberg.

10.8.3.3 Propriedades do sistema particulado

A variação da plasticidade em função da superfície específica das partículas em diversas argilas plásticas é representada na Figura 10.37. Depreende-se dessa figura que o controle da moagem e a correta caracterização da distribuição granulométrica das argilas são essenciais para o controle da plasticidade.

O aumento do empacotamento interparticular sempre favorece a plasticidade, de maneira que as partículas mais finas, ao ocuparem os poros ou interstícios entre as partículas maiores, liberam a água desses espaços. Essa água irá incrementar o conteúdo de água livre ou de plasticidade (Figura 10.38). Esse fenômeno é bem utilizado no desenvolvimento de concretos escoantes, os quais utilizam a microssílica para esse propósito. Os materiais não plásticos apresentam um aumento da plasticidade com a redução do tamanho de partícula (e correspondente aumento na área superficial). Todavia, em uma formulação, o aumento do empacotamento é mais importante à otimização da plasticidade do que a redução da granulometria dos não plásticos. Um maior empacotamento propicia também um menor diâmetro de poro, reduzindo, potencialmente, a segregação da água durante a conformação.



Fonte: Barba., 2002.

FIGURA 10.37 Variação da plasticidade de argilas plásticas em relação à superfície específica das partículas. Método de Atterberg.

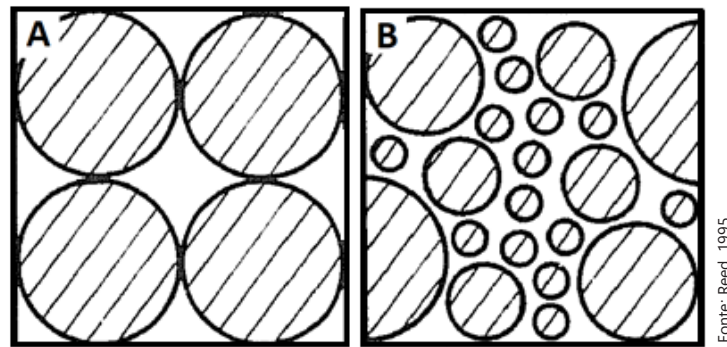


FIGURA 10.38 A fração volumétrica de partículas é a mesma em A e B. Uma maior quantidade de líquido fica disponível na suspensão de maior fator de empacotamento (B) e sua viscosidade aparente é menor.

O efeito do formato de partícula é um pouco difícil de compreender no sistema água-particulado. De acordo com Barba et al. (2002), alguns minerais de partículas lamelares, como a mica, proporciona uma plasticidade ao sistema muito menor do que a das partículas igualmente lamelares de argila. Observando-se a microestrutura, notam-se partículas lamelares (de elevada razão de aspecto) de argilas bem coaguladas que tendem a se orientarem e formarem planos de deslizamento que favorecem a plasticidade – algo que não ocorre com frequência com as micas. Partículas de maior esfericidade, como a microssilica citada anteriormente, propiciam uma maior plasticidade que partículas anisométricas (cúbicas, aciculares, etc.), as quais tendem a aumentar a superfície de atrito e a dificultar o deslizamento interno.

10.8.3.4 Presença de matéria orgânica nas argilas

As argilas pretas, como a conhecida argila São Simão, apresentam alto teor de matéria orgânica e são consideradas de alta plasticidade. Além disso, essas argilas possuem uma granulometria bem fina, o que, como já referido, aumenta a plasticidade. Barba *et al.* (2002) comentam que a matéria orgânica coloidal pode afetar a plasticidade das argilas e que algumas argilas plásticas têm plasticidade, ao menos em parte, devido ao componente orgânico. Contudo, em alguns estudos, foi retirada a matéria orgânica por lavagem com água oxigenada, e a argila permaneceu com a mesma plasticidade (Ribeiro et al., 2004). As argilas têm diferentes tipos e teores de compostos orgânicos, por exemplo, ácidos tânico, ácidos húmicos, etc., em razão do seu complexo processo de formação geológica. Por conseguinte, é esperada uma grande variação no comportamento plástico dessas argilas, o que pode explicar diferenças de comportamento. Ribeiro *et al.* (2004) acrescentam ainda que esse fato é agravado pelos diferentes métodos de medição da plasticidade.

10.8.3.5 Teor de água e ar na massa

A água, em um sistema particulado, primeiramente envolve todas as partículas, sendo adsorvida na superfície das mesmas, vindo a formar um filme. O incremento no teor de água preenche os poros e, após o preenchimento da porosidade, forma-se a água de conformação ou de plasticidade. O excesso de água leva a uma massa inapropriada à conformação. Diversos fatores intervêm na quantidade de água ideal para uma boa plasticidade, tais como a quantidade de quartzo, a distribuição do tamanho de partículas, a presença de sais dissolvidos, entre outros. Em síntese, sabe-se que a quantidade de água depende principalmente da natureza química dos argilominerais e da área superficial das partículas. No entanto, os limites de quantidade de água máxima e mínima dependem também do estado de floculação/defloculação de uma massa, como mostra a Figura 10.39.

A massa floculada apresenta um maior intervalo de trabalho, como pode ser visto na Figura 10.39. O limite

plástico significa a quantidade de água ideal em que ocorre a deformação plástica, e o limite líquido indica a quantidade máxima de água que o sistema comporta sem que haja a formação significativa de defeitos superficiais ou de deformações. O "índice de plasticidade", utilizado por muitos autores, é a diferença na quantidade de água entre esses dois limites em relação à massa seca de argila. Os autores (Barba *et al.*, 2002) explicam que em uma massa floculada a possibilidade de aparecer defeitos é bem menor do que em uma massa defloculada.

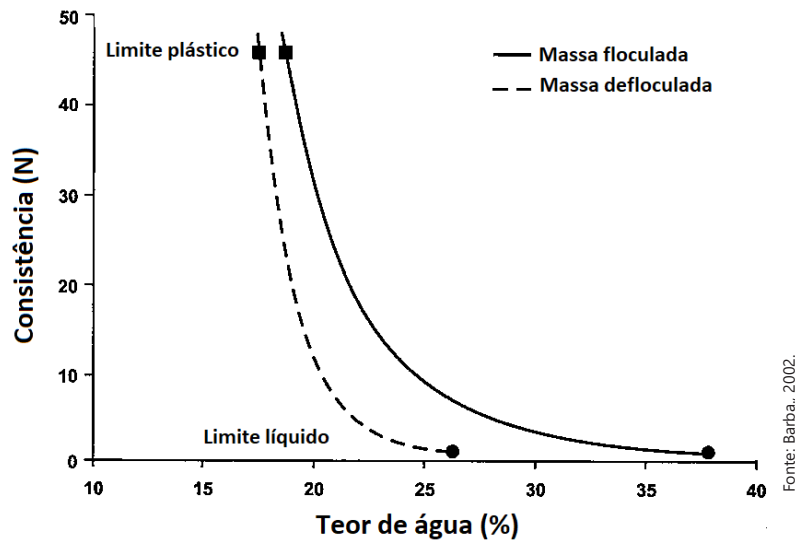


FIGURA 10.39 Variação da consistência (ou tensão de escoamento) em função do teor de água. Limites de Atterberg.

Outro problema, é a variação do teor de água durante a extrusão em diferentes posições na massa transportada no barril (ou cilindro) da extrusora. Um acentuado gradiente nas direções radiais e longitudinais pode levar a defeitos, como trincas, laminações, etc. Normalmente, isso é consequência da má homogeneização e falta de descanso da massa.

A qualidade do vácuo na extrusão é fundamental para uma boa plasticidade da massa. Muitos defeitos são associados à presença de ar na massa, já que se criam heterogeneidades na compactação, provocando a formação de trincas. Se o vácuo for insuficiente, o material extrudado terá também baixa densidade e baixa resistência.

10.8.4 Métodos de medição da plasticidade

Uma crítica recorrente na literatura é que nenhum teste ou método de caracterização consegue uma aferição 100% confiável da plasticidade. Grosso modo, o resultado do laboratório não reflete perfeitamente a prática industrial, e defeitos podem aparecer no *roller* ou na secagem. Mas, se considerarmos todas as variáveis que interferem nessa propriedade (plasticidade intrínseca e trabalhabilidade), parece-nos que não poderia ser diferente. A Figura 10.40 ilustra essa questão. Acrescenta-se ainda que a plasticidade pode servir a diferentes processos: extrusão, torneamento (*roller*), moldagem manual e prensagem. É claro também que o método de preparação da amostra pode intervir no resultado, bem como outras premissas, como a homogeneização e o envelhecimento da massa. Tudo isso pode aumentar a dispersão de dados e ajudar a explicar a discrepância de resultados entre os diferentes métodos de caracterização.

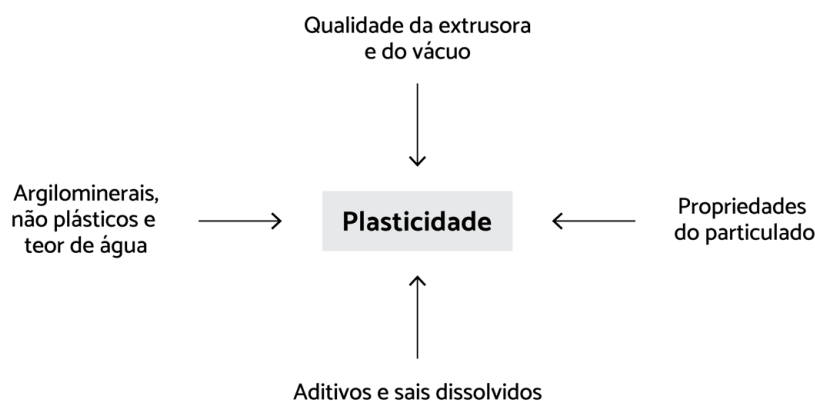


FIGURA 10.40 Principais fatores do processo e da massa que influenciam a plasticidade.

Os métodos de medição da plasticidade são, em geral, divididos em dois grupos: diretos e indiretos. Nos diretos, tem-se o efeito de uma força (flexão, compressão, torção) em função da deformação plástica de um corpo de prova, ou seja, mede-se a tensão resultante da deformação imposta. Nos indiretos, são medidas, de forma empírica, as propriedades relacionadas à plasticidade, como o teor de água em que a massa atinge a tensão de escoamento e o limite máximo de água de conformação. Outros métodos poderiam ser chamados de "práticos", como a medição do torque de uma misturadora e o teste em uma extrusora de escala laboratorial. Os testes propiciam algumas informações que ajudam na escolha do conteúdo de água e de partículas coloidais, dos tipos de aditivos, do valor do torque ou da pressão de trabalho, entre outros.

Em um centro de pesquisa, deve-se optar pelo emprego de um ou mais testes de plasticidade, incluindo aqueles que requerem maior tempo de preparação das amostras. No laboratório na indústria, é muito utilizado o método de Pfefferkon, descrito no Capítulo 12. Nesse teste, a compressão do corpo de prova durante a deformação simula o comportamento durante o processamento, provendo informações sobre a trabalhabilidade da massa de acordo com o teor de umidade. O penetrômetro, além de ser usado no estudo da plasticidade, funciona muito bem para o controle de qualidade, inclusive dentro do processo industrial, indicando a resistência à deformação plástica, sendo necessário para isso apenas uma pequena quantidade de material. Essa pode ser facilmente obtida, como uma "bolacha" após a extrusora *pug mill*. A título de observação, é possível conduzir essa mesma bolacha ao laboratório, a fim de coletar amostras de diferentes localizações (radiais ou axiais) e medir a umidade, a resistência, a granulometria, etc. A análise dessas variáveis pode ser utilizada para o ajuste da extrusão.

A Tabela 10.4 apresenta os principais métodos de caracterização da plasticidade com a descrição de diversos parâmetros, considerando a influência de variação de algumas propriedades da massa, como o teor de água. Se considerarmos apenas uma medição para o controle de qualidade na fábrica, como mencionado anteriormente, o penetrômetro e o método de Pfefferkon (utilizado apenas para conhecer a deformação imediata) são os mais indicados devido à rapidez, ao custo e à facilidade do teste.

TABELA 10.4 Métodos para avaliar a plasticidade das argilas.

Método	Princípio de medição	Parâmetros avaliados	Custo	Norma		
Atterberg	Moldagem manual	IP (LL e LP)	Baixa	Baixa	Baixo	ASTM D4318 (2005)
Pfefferkorn	Deformação por impacto	Teor de água (% em massa)	Baixa	Média	Baixo	—
Penetrômetro	Penetração	Força	Média	Média/alta	Médio/baixo	BS 1377 (1990)
Reômetro capilar	Pressão	Viscosidade; pressão; extrusão; curva de fluxo	Média	Alta	Médio	—
Reômetro Brabender	Torque	Torque; tensão cisalhamento; viscosidade; pressão cabeçote de extrusão	Média	Alta	Médio	—
Tensão e deformação	Pressão	Tensão; deformação	Média	Alta	Médio	—

Obs.: Índice de plasticidade (IP), limite líquido (LL) e limite plástico (LP).

Fonte: Andrade, 2011.

O método de Atterberg é amplamente utilizado devido ao seu baixo custo, mas a precisão dos resultados depende muito do modo de execução e da experiência do laboratorista. Ademais, o tempo de ensaio é relativamente longo (Tabela 10.4). Esse método fornece o intervalo de umidade em que uma massa tem trabalhabilidade, calculando-se a diferença entre o limite líquido (LL) e o limite plástico (LP), os quais correspondem, respectivamente, ao teor máximo de água em que há consistência e ao teor mínimo de água para o corpo ser moldável – ambos calculados pela percentagem mássica após secagem do corpo de argila a 110°C:

- LL. É obtido no aparelho de Casagrande (Figura 10.41A). A argila é colocada na concha, abre-se um sulco com um cinzel padrão e conta-se o número de golpes para fechar os lados do sulco em um comprimento de pelo menos 10 mm, utilizando-se, por diversas vezes, amostras de diferentes teores de água. LL é dado pela pesagem da amostra quando o sulco se fecha em exatos 25 golpes.
- LP. É calculado por meio da pesagem do corpo que pôde ser moldado em cilindros de 3 mm de diâmetro e aproximadamente 100 mm de comprimento, sem quebrar, como mostra a Figura 10.41B.

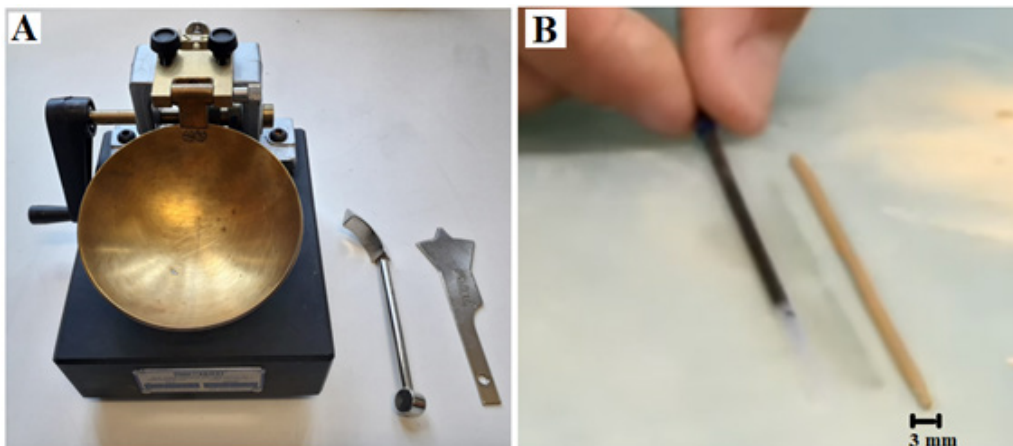
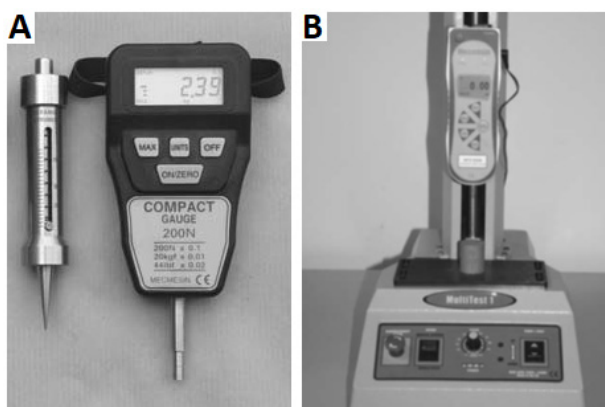


FIGURA 10.41 Determinação de LL e LP pelo método de Atterberg. A) Aparelho de Casagrande e cizéis. B) Moldagem do cilindro e comparação com o padrão.

O penetrômetro (Figura 10.42A), mesmo em sua versão mais simples, é utilizado de forma rápida e precisa para medir a resistência à penetração, sendo o valor obtido relacionado com a prática na empresa. É um teste rápido e de fácil execução. Versões mais sofisticadas desse equipamento (Figura 10.42B) são ideais para o estudo e a otimização de uma formulação, inclusive a avaliação de matérias-primas novas, outros tempos de moagem, etc. Os limites de liquidez (LL) e de plasticidade (LP) são medidos de modo mais preciso do que no método de Atterberg, sem requerer um técnico habilidoso (Barba et al., 2002). Para tanto, utiliza-se uma ponteira cônica e mede-se a força em Newton (N) em relação a diversos teores de água da massa, plotando-se, posteriormente, os dados em uma curva de coordenadas logarítmicas. LL será o conteúdo de água para 1 N e LP para 46 N.

O reômetro ou plasticímetro de Brabender utiliza a medição do torque em uma misturadora com lâminas excêntricas, relacionando o torque com a variação do conteúdo de água de uma massa ou argila. O reômetro pode operar de modo contínuo, utilizando-se quantidades crescentes de água a partir da massa seca. O torque é relacionado com a mudança de consistência da massa, podendo-se calcular o limite de plasticidade (a tensão de escoamento é a tensão máxima) e o limite líquido (um ponto de tensão mínima), em uma curva de torque em função do teor de água. Os dados representam o trabalho exigido pelo motor para mover as pás dentro da amostra a uma velocidade de rotação constante (Andrade et al., 2011).



Fonte: Göhlert e Uebel, 2007.

FIGURA 10.42 Penetrômetros. (A) Portátil; (B) Automático.

O reômetro capilar é empregado para simular a reologia de materiais que são forçados através de uma matriz capilar. O reômetro permite avaliar a plasticidade (ou a viscosidade) de uma amostra de material por meio de um pistão com velocidade definida, o qual força a amostra a passar através de uma pequena abertura de tamanho conhecido (bocal). Utiliza-se um sensor, chamado de transdutor, para medir a pressão imediatamente acima da saída da matriz. As medidas reológicas podem ser conduzidas em diferentes velocidades para obter várias medidas de viscosidade, em função da velocidade do pistão ou da taxa de cisalhamento (isso é normalmente chamado de "curva de fluidez"). De outro modo, pode-se empregar diferentes teores de água para avaliar como o conteúdo de água afeta a viscosidade do material. Observa-se que a viscosidade é derivada da pressão medida, da velocidade do pistão e da geometria da matriz. A taxa de cisalhamento é proporcional à velocidade do pistão e inversamente proporcional ao raio cúbico da matriz. Por exemplo, a redução da matriz para a metade do diâmetro aumenta a taxa de cisalhamento em oito vezes. A resistência do corpo de cerâmica contra a deformação, no bocal, provoca uma queda de pressão no interior do capilar, o que corresponde a uma determinada tensão de cisalhamento, a qual pode ser correlacionada à plasticidade da massa (Göhlert e Uebel, 2007; da Cruz, 2010).

O teste de tensão-deformação para a medição da plasticidade é similar ao teste de medição da resistência à compressão de um corpo de prova cilíndrico. As propriedades da massa são variadas, e a tensão de escoamento e a elongação máxima são registradas. Esse comportamento foi mostrado anteriormente na curva tensão \times deformação da Figura 10.33. Acrescenta-se ainda que o teste deve ser realizado sem o aparecimento de trincas no corpo de prova.

10.9 BIBLIOGRAFIA

1. Callister, W.D., Rethwish, D. G., *Ciência e engenharia de materiais – Uma introdução*, 9 ed., LTC, Rio de Janeiro, 2018.
2. Carty, W.M., Senapati, U., *Porcelain – raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior*, *Journal of the American Ceramic Society*, 81, 1998.
3. Cubbon, R.C.P., *Preparation of whitewares bodies*, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1994.
4. Da Cruz, R.T., *Produção e caracterização de tubos finos de $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) em função do tipo de ligante polimérico empregado*, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – UFRGS, 2010.
5. De Souza, F., Bragança, S.R., *Humic acid as dispersant of an alumina suspension and its rheological behaviour*, *Materials Research*, 21 (2) 2018, 1-7.
6. Dinger, D. R., *Rheology for ceramics*, Morris Publishing, Estados Unidos, 2002.
7. Göhlert, K., Uebel, M., *Test methods for plasticity and extrusion behaviour*, Händle, F. (Ed.), *Extrusion in Ceramics*, Springer, New York, 2007.
8. Heinrich, J.G., *Introduction to the principles of ceramics forming*, www.naw.tu-clausthal.de, 2000.
9. Hermann, R., *Slip casting in practice*, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1989.
10. Hogg, C.S., *The testing of clay-water system*, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1985.
11. Hotza, D., *Colagem de folhas cerâmicas*. *Cerâmica*, 43 (1997) 157-164.
12. Klein, G., *Pressure casting of ceramics*, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1997.
13. Link, M., Bragança, S.R., Bergmann, C.P., *Influência da razão SiO_2/Na_2O do silicato de sódio na defloculação de suspensões aquosas empregadas na conformação por colagem de barbotinas*, *Cerâmica Industrial*, 18 (1), 2013.
14. Link, M., *Influência da razão SiO_2/Na_2O do silicato de sódio na defloculação de suspensões aquosas empregadas na conformação por colagem de barbotinas*, Dissertação de mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – UFRGS, 2012.
15. McCauley, R.A., *Rheology*, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1983.
16. McLaren, M.G., Phelps, G.W., *Parâmetros de controle de barbotinas para louça sanitária*, *Cerâmica*, 23, 1977.

17. Moreno, R., Reología de suspensiones cerâmicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005.
18. Moreno, R., Colloidal methods (Capítulo), em *Ceramics and composites processecing methods*, edited by Bansal, N.R e Boccaccini, A.R., Wiley, New Jersey (2012) 147-181.
19. Oliveira, I.R., Studart, A.R., Pileggi, R.G., Pandolfelli, V.C., *Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico*, Fazendo Arte Editorial, São Paulo, 2000.
20. Phelps, G.W., Slip casting, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1982.
21. Reed, J. S., *Principles of ceramic processing*, Wiley-Interscience, 2 ed., New York, 1995.
22. Ribeiro, C.G., Correia, M.G., Ferreira, L.G., Gonçalves, A.M., Ribeiro, M.J.P., Ferreira, A.A.L., *Estudo sobre a influência da matéria orgânica na plasticidade e no comportamento térmico de uma argila*, *Cerâmica Industrial*, 9 (3), 2004.
23. SACMI, *Ceramic technology, Sanitaryware*, SACMI IMOLA SC, Imola, 2010.
24. Schilling, C.H., Slip casting, *ASTM – Ceramics Handbook*, 1991.
25. Setz, L.F. G., da Silva, A.C., *O processamento cerâmico sem mistério*, Blucher, São Paulo, 2019.
26. Worrall, W.E., *Clays and ceramics raw materials*, 2 ed., Elsevier, Londres, 1986.
27. Worrall, W.E., *The colloid chemistry of clays and ceramics materials*, *Ceramics Monographs – A Handbook of Ceramics*, Verlag Schmidt GmbH Freiburg i. Brg., 1982.

CAPÍTULO 11

O CONTROLE DE QUALIDADE NA CERÂMICA DE MESA

J. Pedrassani, R.T. da Cruz e Eduardo da Silva Fernandes

<https://doi.org/10.29327/564493.1-11>

11.1 CONTROLE DE QUALIDADE E DEFEITOS DE FABRICAÇÃO

Em um mercado globalizado, com competitividade cada vez mais acirrada, o binômio qualidade-preço adquire fundamental importância. É sabido que a qualidade tem um preço, mas está amplamente demonstrado que os benefícios dela superam amplamente seu custo.

No decorrer dos processos tecnológicos de fabricação da louça de mesa, são inúmeras as variáveis a serem controladas, considerando as possíveis anomalias que o produto acabado pode apresentar. Em um processo contínuo de fabricação (pratos, xícaras, tigelas, etc.), o produto obtido não é exatamente uniforme e pode apresentar, por exemplo, pequenas diferenças dimensionais devido a fatores de difícil eliminação. Contudo, um rigoroso controle nas diversas etapas do processo pode fazer com que as características do produto variem dentro de um intervalo de tolerância suficientemente estreito para formar um conjunto uniforme, como um aparelho de jantar com propriedades (quase) idênticas.

Geralmente, as empresas têm um setor, denominado PCP – Programação e Controle da Produção –, que, de modo contínuo e sistemático, executa o controle estatístico do processo de fabricação, coletando dados, comparando-os com o programado e corrigindo os desvios. O resultado é uma ferramenta de gerenciamento que, se bem empregada, muda paradigmas e melhora a rentabilidade da empresa. Na indústria da louça de mesa, o controle de qualidade reveste-se de dois aspectos: um estático – a escolha após a queima; e um preventivo ou dinâmico – durante as etapas do processo.

Pode-se dizer que a origem dos elementos causadores de defeitos no produto concentra-se em três áreas:

- Variações nas características ou na qualidade das matérias-primas empregadas.
- Equipamentos e instrumentos de controle obsoletos e/ou mal regulados.
- Pessoal mal treinado e/ou desmotivado.

O controle de qualidade é uma operação essencial no processo de fabricação de louça de mesa, eis que:

- Permite, com base em padrões preestabelecidos, uma classificação homogênea das peças cerâmicas;
- Admite, ao detectar os defeitos, atuar nas causas que os originaram durante o processo de produção;
- Possibilita a eventual recuperação de peças mediante retoques, requeima ou aplicação de decalco;
- Permite, quando executado após o chacoalhamento (primeira queima), o aproveitamento das peças rejeitadas como chamote;
- Evita a colocação no mercado de peças que causariam reclamações e comprometeriam a imagem da empresa;
- Assegura melhores preços de venda.

Uma vez que a empresa definiu os padrões de qualidade estabelecidos para seus produtos, a execução do

controle de qualidade implica:

- Estabelecer normas e procedimentos para a coleta e o tratamento dos dados nas diferentes etapas do processo de fabricação;
- Coletar dados (parâmetros) a serem controlados;
- Comparar os resultados com os objetivos preestabelecidos;
- Executar as ações corretivas sobre as causas de defeitos;
- Formar um *feedback* das ações corretivas.

Os dados coletados e tratados são lançados em gráficos e diagramas de qualidade, compondo o denominado "controle estatístico da produção". Desse modo, cada empresa define os seus critérios de classificação de defeitos segundo a procedência, o aspecto físico, a frequência, a gravidade, a área afetada da peça e a etapa do processo. Esses critérios de classificação se complementam e, em seu conjunto, aporta-se uma descrição mais confiável da natureza e origem dos defeitos.

11.1.1 Defeitos e sua relação com a qualidade

11.1.1.1 Procedência dos defeitos

A origem dos defeitos, ou não conformidades, pode ser: variações nas características ou na qualidade das matérias-primas; equipamentos obsoletos ou mal regulados; e/ou pessoal mal treinado ou desmotivado. Entretanto, não se pode atribuir com exclusividade a nenhum desses fatores a origem dos defeitos. Num primeiro momento, podem-se escolher, como critério de classificação, os defeitos que determinam uma alteração da aparência ou do aspecto físico das peças. Posteriormente, por meio de exames dos dados estatísticos, bem como de análises laboratoriais, deve-se atribuir uma origem ou causa aos defeitos e avaliar o melhor modo e a prioridade para a resolução dos problemas.

Conforme Ribeiro (2002), não se pode confundir os termos "não conforme" e "não conformidade (defeito)":

- Não conforme: refere-se ao produto defeituoso. Nesse caso, o processo gerou um item que não atendeu, de modo satisfatório, a um requisito e que está fora do padrão esperado. Uma xícara que ficou com uma tonalidade diferente da do conjunto é um bom exemplo.
- Não conformidade: refere-se a defeitos que impedem o uso de um produto, tais como um parâmetro técnico que não foi alcançado. Por exemplo, um prato que apresentou uma área sem a cobertura de esmalte.

Em geral, na indústria cerâmica, entende-se por defeito "aquelas discordâncias no produto em relação aos padrões estabelecidos que implicam perdas ou rejeição ou que impeçam a obtenção do valor máximo de venda". Vamos utilizar essa definição em nosso texto e veremos, posteriormente, a classificação das louças produzidas em relação a sua qualidade (Item 11.2.10.2).

11.1.1.2 Aspecto físico

Nas empresas produtoras de louça de mesa, o aspecto físico é o critério adotado na classificação e compreende:

- Trincas: fratura, em maior ou menor extensão, no corpo da peça cerâmica;
- Gretas: fraturas finas interconectadas no esmalte, com aspecto de teia de aranha;
- Falta de esmalte: áreas da peça sem esmalte ou com esmalte retraído;
- Ondulações: depressões na superfície de um item devido ao processo de fabricação ou de manuseio

da peça a verde;

- Pinholes: furinhos diminutos, à semelhança de furos de alfinete, na superfície da peça esmaltada;
- Buracos: furos maiores que os *pinholes* que, por vezes, ultrapassam a camada de esmalte indo até o corpo cerâmico;
- Pintas: qualquer mancha (colorida ou não) que contrasta com a superfície esmaltada da peça, de modo não intencional;
- Riscos: sob ou sobre o esmalte;
- Baba: grande acumulação de esmalte na superfície da peça;
- Grumos: diminutos caroços sobre o esmalte ou nele contidos;
- Bolhas: pequenas bolhas geradas durante a queima e que, se retidas, podem causar um inchaço no esmalte, e, se expulsas, podem gerar no esmalte um buraco ou um "vulcãozinho";
- Coração negro: defeito muito raro na fabricação da louça de mesa, que ocorre devido à presença de matéria orgânica na massa cerâmica. Os gases de sua oxidação provocam um inchaço da peça cerâmica ou *pinholes* ou um núcleo escuro;
- Lascamentos: ocorrem antes ou depois da esmaltação devido a pequenos impactos;
- Tortos: peças fora dos padrões geométricos.

11.1.1.3 Frequência dos defeitos

Em função do número de vezes que os defeitos aparecem, eles podem ser classificados em:

- Esporádicos: ocorrem devido a uma alteração pontual no processo e desaparecem num curto espaço de tempo;
- Habituais: ocorrem sempre associados a determinados produtos ou a etapas do processo de fabricação;
- Permanentes: inerentes ao processo de fabricação, e sua eliminação exige mudanças incisivas que podem afetar o pessoal, as matérias primas e/ou os equipamentos.

11.1.1.4 Gravidade

De acordo com esse critério, os defeitos são classificados em:

- Críticos: aqueles que impedem a utilização da peça, deixando-a com valor residual nulo. A peça é rejeitada;
- Menores: aqueles que não afetam as qualidades essenciais da peça e podem receber decalco branco para ficarem ocultos;
- Maiores: aqueles que não afetam as qualidades essenciais da peça, mas que só podem receber decalco colorido.

11.1.1.5 Área afetada

Diz respeito à posição e à extensão do defeito.

11.1.1.6 Etapa do processo

Nessa análise, busca-se identificar em que etapa do processo de fabricação originou-se o defeito. Nesse sentido, os defeitos podem ser devido à (às):

- Matérias-primas;
- Preparação da massa;
- Conformação;
- Secagem;
- Esmaltação;
- Decoração;
- Queima;
- Movimentação e manuseio das peças durante o processo de fabricação.

11.2 CONTROLE ESTATÍSTICO DO PROCESSO NA INDÚSTRIA DE LOUÇA DE MESA

O Controle Estatístico do Processo – CEP – é uma poderosa ferramenta de análise, monitoramento e gerenciamento do desempenho dos processos de fabricação.

De acordo com Ribeiro (2012): “O Controle Estatístico do Processo (CEP) é uma técnica estatística aplicada à produção que permite a redução sistemática da variabilidade nas características da qualidade de interesse, contribuindo para a melhoria da qualidade intrínseca, da produtividade, da confiabilidade e do custo do que está sendo produzido”.

É sabido que a variabilidade é inerente a qualquer processo produtivo. Porém é missão do CEP manter essa variabilidade dentro de limites aceitáveis, identificando as suas fontes e, sobre elas, atuando.

O CEP é um sistema de inspeção por amostragem que tem por objetivo verificar a presença de causas especiais, ou melhor, causas que não são naturais ao processo e que podem prejudicar a qualidade do produto manufaturado. Uma vez identificadas as causas especiais, podemos atuar sobre elas, melhorando continuamente o processo de produção e, por conseguinte, a qualidade do produto final.

11.2.1 Variabilidade: causas comuns e causas especiais

A variabilidade está sempre presente em qualquer processo produtivo, independentemente de quão bem ele seja projetado e operado. Se compararmos duas unidades quaisquer produzidas pelo mesmo processo, elas jamais serão exatamente idênticas: a diferença entre peças pode ser grande, levando à separação de produtos defeituosos, ou pode ser praticamente imperceptível.

Na identificação das fontes da variabilidade, devem-se distinguir as causas especiais das causas comuns:

- Causas especiais ou falhas ocasionais: são aquelas que ocorrem durante o processo e, que, até mesmo individualmente, têm grande influência no resultado final. Exemplos: erro no carregamento das matérias-primas no moinho de massa, erro na formulação do esmalte, folga na rosca helicoidal da extrusora, etc.
- Causas comuns: são aquelas que não são controláveis, que atuam de forma aleatória no processo e que, individualmente, têm pouca influência. No entanto, seu efeito é cumulativo. Exemplos: a umidade do ar agindo sobre as peças secas e chacoalhadas, a temperatura ambiente agindo sobre a mistura ar/gás dos queimadores do forno, as vibrações dos equipamentos, etc.

De um modo geral, a correção das causas comuns implica uma ação sobre o sistema, ação essa que não se justifica economicamente. Já as causas especiais, pelas suas interferências no processo, reduzindo de modo significativo seu desempenho, devem ser identificadas e neutralizadas.

As ferramentas usuais para o controle estatístico do processo compreendem:


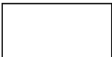
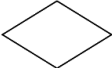
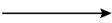

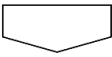

- Fluxograma de processos;
- Folha de verificação;
- Histograma;
- Diagrama de dispersão;
- Gráfico de Pareto;
- Diagrama de Causa-efeito (Ishikawa);
- Curva de distribuição normal;
- Cartas de controle.

Dentre as ferramentas citadas, as que melhor contribuem para o CEP na indústria de louça de mesa são as cartas de controle, as quais podem ser separadas em: “cartas de controle para variáveis” e “cartas de controle para atributos”. O advento das cartas de controle e sua implementação, nos mais diversos segmentos industriais, permitiu ganhos de qualidade irreversíveis.

As principais características e as funcionalidades das ferramentas usuais para o controle estatístico do processo serão vistas de forma genérica; uma abordagem mais profunda sobre essas ferramentas está fora do escopo desse livro. Como indicação, tem-se Machline *et al.* (2021).

11.2.2 Fluxograma de processos (*flowchart*)

O fluxograma de processos é a representação gráfica da sequência das operações de um processo dentro de um ordenamento lógico dos materiais, das atividades e das decisões, e que mostra, de forma clara e concisa, a rotina do processo. Considerado como uma das sete ferramentas da qualidade, a construção desse fluxograma se dá por meio de símbolos geométricos que, de certo modo, são universalmente aceitos e compreendidos. A Figura 11.1 mostra os símbolos mais comuns utilizados na elaboração de um fluxograma de processos. Há vários tipos de fluxograma, podendo-se destacar o diagrama de blocos, o fluxograma de processo simples, o fluxograma funcional e o fluxograma vertical.

Símbolo	Significado
	Indica início e fim de um processo.
	Mostra uma etapa ou atividade do processo.
	Indica um ponto de decisão ou questionamento do processo, resultando normalmente em dois caminhos para o fluxo.
	Linha de fluxo, indica o caminho do processo.
	Conector de ligação entre um ponto e outro do fluxo, identificado por letras maiúsculas.
	Conector de páginas na continuação do processo, identificado por número.
	Indica parada ou armazenamento temporário ou definitivo.

Fonte: Luporini, 1985.

FIGURA 11.1 Principais símbolos usados na construção de fluxogramas.

11.2.3 Folha de verificação (*checklist*)

Essa ferramenta utiliza um formulário (tabela ou planilha) estruturado para coletar os dados de modo organizado e sistemático, dados esses que irão embasar as atividades do CEP. A folha de verificação permite coletar informações quantitativas e/ou qualitativas de determinado processo. Resumidamente, tem-se:

- Informações quantitativas: referem-se a variações de um produto (peso, diâmetro, espessura, etc.) ou ao tempo demandado na conclusão de uma etapa do processo.
- Informações qualitativas: referem-se a variações na funcionalidade e no aspecto do produto (cor, defeitos, etc.).

A folha de verificação deve ser estruturada de acordo com um plano de amostragem – o que será inspecionado, quais os defeitos a serem observados, qual o tamanho da amostra, qual o nível de qualidade aceitável. Esse plano deve ser realizado em cada equipamento, no decorrer do turno de trabalho, e deve especificar quem irá executar a coleta dos dados.

Gerar informações corretas é o passo inicial e fundamental para um bem-sucedido direcionamento estratégico nas ações de controle. Isso é de suma importância, já que as informações contidas na folha de verificação são fonte de dados para as outras ferramentas do CEP.

11.2.4 Histograma

Considerado uma das sete ferramentas da qualidade, o histograma é uma representação gráfica da distribuição de frequências de um conjunto de dados quantitativos contínuos. Os dados para a construção do histograma, geralmente, são obtidos da folha de verificação. Os dados são agrupados em pequenos intervalos, chamados de classes, que representam os valores assumidos por uma variável de interesse. A seguir, estima-se o número de dados pertencente a cada classe (frequência). Uma vez organizadas em uma tabela, as classes e sua respectiva frequência são plotadas em um sistema de eixos ortogonais X e Y, de modo que o eixo X corresponde aos intervalos das classes, e o eixo Y, à frequência das classes.

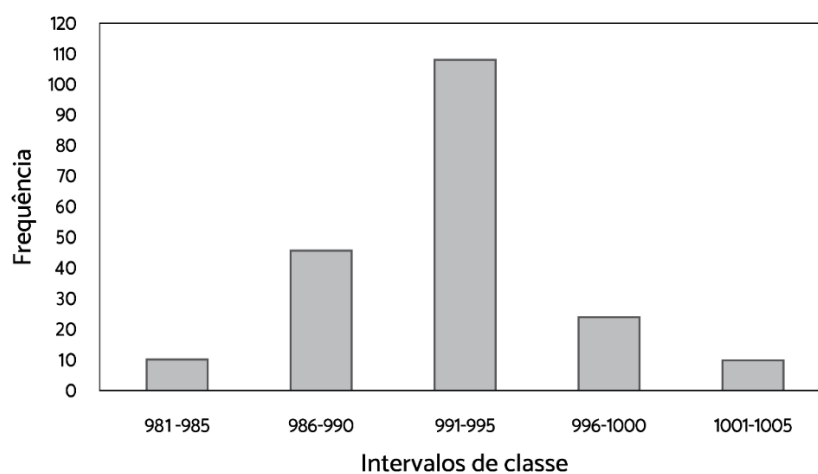
Para cada um desses intervalos é construída uma barra vertical, cuja altura corresponde à frequência da respectiva classe. O resultado são barras verticais que, em conjunto, formam o histograma, que pode assumir diferentes formatos em função da variação dos dados.

Veamos um exemplo: uma fábrica de louça de mesa produziu, em um *roller*, 4.800 unidades de pratos rasos a cada turno de 8 horas. Os tarugos de massa apresentaram um teor de umidade que variou de 23% a 25%, o que causou a variação do peso da peça a verde. Observações ao longo de um período de produção mostraram que essa variação foi de um mínimo de 981g a um máximo de 1005g. Desejando saber o comportamento dessa inconstância, a empresa estabeleceu para cada turno uma amostragem aleatória de 25 pratos por hora. Foram estabelecidas cinco classes de frequência, com amplitude de 5g. A "folha de verificação" ficou estruturada como mostrado na Tabela 11.1.

TABELA 11.1 Folha de verificação estruturada de acordo com o exemplo de variação do peso do prato (g) na máquina de roller.

Data: / /		Turno:					
Responsável:		Classes/variação					Total de peças
Hora	981-	986-	991-	996-	1001-		
	985	990	995	1000	1005		
8	3	4	10	6	2	25	
9	1	5	15	2	2	25	
10	0	6	12	4	3	25	
11	2	8	13	2	0	25	
12	0	3	18	4	0	25	
13	2	7	14	1	1	25	
14	1	6	16	2	0	25	
15	1	7	11	4	2	25	
Variação Total (g)	10	46	109	25	10	200	

De posse da "folha de verificação" faz-se o histograma referente à variação do peso da peça a verde no turno (Figura 11.2). O histograma mostra que o padrão de distribuição dos valores medidos (a centralização dos picos) apresenta um baixo grau de dispersão, indicando que o processo é relativamente padronizado.

**FIGURA 11.2** Exemplo de histograma de frequência construído de acordo com os dados da Tabela 11.1.

11.2.5 Diagrama de dispersão

Também conhecido como "gráfico de dispersão", "gráfico de correlação" ou "gráfico XY", o digrama de dispersão é uma das sete ferramentas básicas para o estudo da qualidade. O diagrama mostra uma representação gráfica da relação entre duas variáveis quantitativas: uma de "causa" (variável independente) e outra de "efeito" (variável dependente). Quando se tem ideia do que causou o problema e se deseja verificar se há alguma relação entre o efeito, variável dependente Y, e a causa, variável independente X, utiliza-se o diagrama de dispersão, que mostra se a correlação apontada é:

- Positiva: quando os pontos se distribuem de modo crescente ao redor de uma linha reta média, indicando que, quando uma variável cresce, a outra também cresce.
- Negativa: quando os pontos se distribuem de modo decrescente ao redor de uma linha reta média,

indicando que, à medida que uma variável aumenta, a outra diminui.

- Nula: quando há uma grande dispersão dos pontos, não mostrando nenhuma tendência, positiva ou negativa, indicando escassa ou nenhuma correlação entre as variáveis em estudo.

A equação para a construção do gráfico é $y = f(x)$, sendo que a variável dependente, o efeito (y), ocupa o eixo vertical (ordenadas), e a variável independente, a causa (x), ocupa o eixo horizontal (abscissas).

Por exemplo, tomando os dados da Tabela 11.1, procurou-se saber qual o grau de correlação entre os pesos das peças amostradas e a umidade dos tarugos utilizada na sua conformação, considerando a umidade como a variável independente e os pesos como a variável dependente. Para a construção do "diagrama de dispersão", os pesos foram organizados em cinco classes, com um intervalo de classe igual a 5g, e avaliou-se a umidade média para cada uma das cinco classes. O resultado é expresso na Tabela 11.2 e no diagrama de dispersão (Figura 11.3). Os dados, na Figura 11.3, mostram claramente que há uma correlação negativa entre a umidade da massa (tarugo) e o peso a verde da peça conformada no *roller*. Como principal resultado, deve-se aprimorar o controle de umidade dos tarugos fornecidos aos *rollers*, reduzindo a dispersão de valores, para garantir uma uniformidade dos pesos dos pratos conformados.

TABELA 11.2 Umidade média do tarugo e as correspondentes variações de peso da peça verde.

Umidade média (%)	Classes (g)
24	981-985
23,7	986-990
23,4	991-995
23	996-1000
22,5	1001-1005

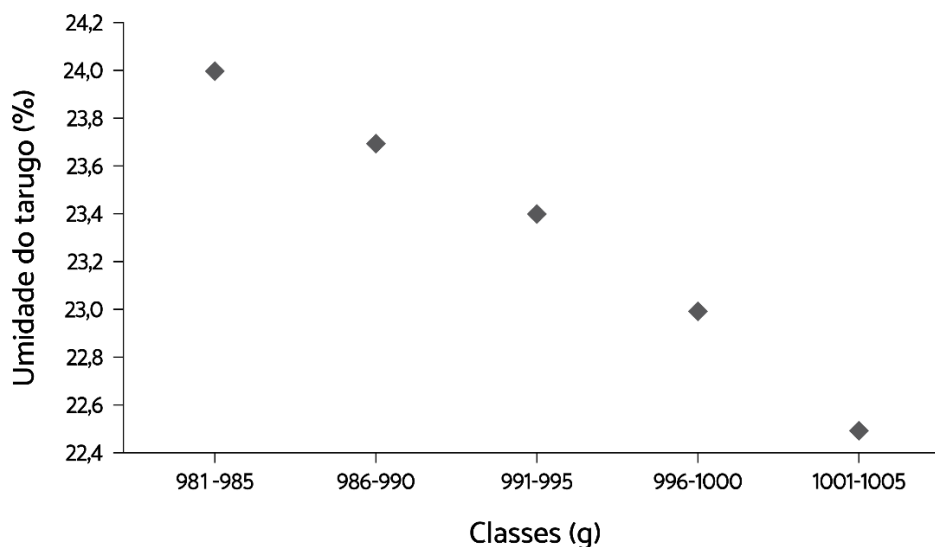


FIGURA 11.3 Diagrama de dispersão mostrando a correlação entre peso do prato conformado e a umidade do tarugo, conforme dados na Tabela 11.2.

11.2.6 Gráfico de Pareto

O gráfico de Pareto, também conhecido como diagrama ou análise de Pareto, foi desenvolvido para as ciências socioeconômicas. Posteriormente, Joseph Juran transformou-o em uma das sete ferramentas da qualidade. O conceito básico diz que "80% das consequências advêm de 20% das causas". Assim, utilizando a relação 80/20 na análise da qualidade é possível estabelecer e determinar quais são os defeitos mais relevantes, medi-los sob diversas escalas (custo, frequência, etc.) e estabelecer as "ações priorizadas". Em síntese, quando for necessário

identificar a importância de problemas ou de causas, a fim de orientar e priorizar ações de melhoria, pode-se utilizar o gráfico de Pareto, no qual as frequências de cada causa são representadas por barras (colunas) em ordem decrescente, e o total acumulado é representado por uma linha.

Quando empregada ao processo cerâmico, a análise de Pareto pode ser utilizada no levantamento dos principais defeitos encontrados na classificação das peças após a queima e na totalização de defeitos. Após o levantamento de dados, elabora-se uma planilha com as categorias em ordem decrescente de quantidade de defeitos e calcula-se as porcentagens em relação ao total geral e as porcentagens acumuladas. O resultado é apresentado na Tabela 11.3. A partir dos dados tabelados, plota-se o gráfico de Pareto (Figura 11.4).

TABELA 11.3 Planilha de dados listando os defeitos em ordem decrescente de quantidade, percentual geral e percentual acumulado de cada causa.

Produção no Turno 1			
Tipos de Defeitos	Quantidade de defeitos	% Geral	% Acumulado
Causa A	4000	36,70%	36,70%
Causa B	3500	32,11%	68,81%
Causa C	2300	21,10%	89,91%
Causa D	700	6,42%	96,33%
Causa E	400	3,67%	100%
Total	10900	100%	

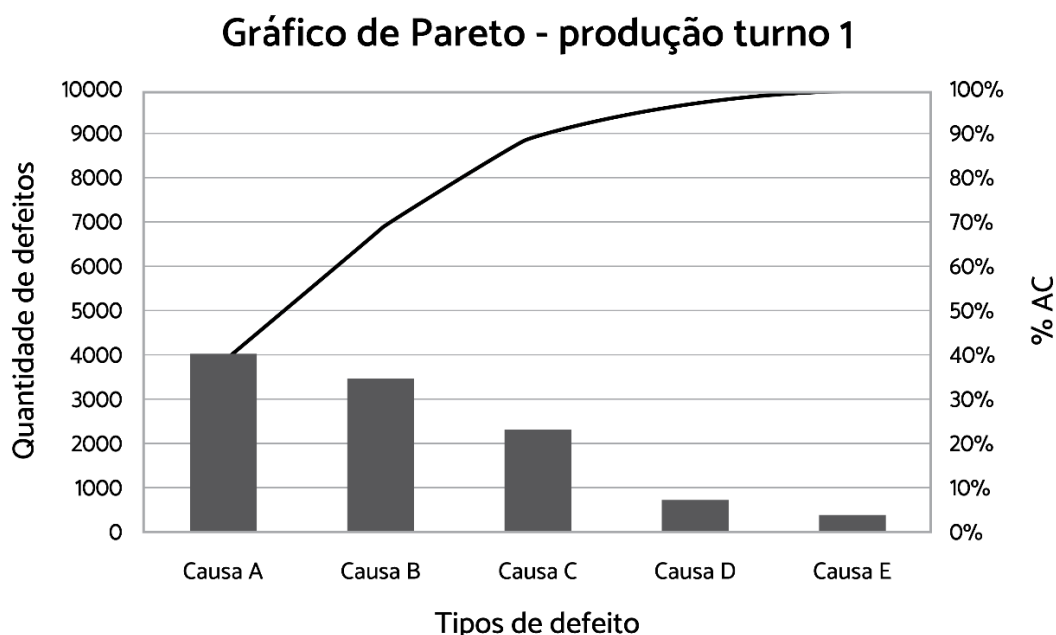


FIGURA 11.4 Gráfico de Pareto de acordo com a Tabela 11.3.

11.2.7 Diagrama de causa e efeito

O diagrama "causa e efeito" é também conhecido como diagrama de Ishikawa, em homenagem ao seu inventor. Essa ferramenta de controle é usada para encontrar, organizar, classificar, documentar e exibir graficamente as causas de um determinado problema, agrupando-as em categorias, o que facilita o *brainstorming* (debate de ideias) e a análise da ocorrência. Como as causas são hierarquizadas, é possível se identificar de maneira concreta as fontes de um problema.

Um *brainstorming* com a equipe técnica pode incentivar uma análise aprofundada sobre um determinado problema, envolvendo a maioria das possíveis causas, pois promove a reflexão, a discussão e, por conseguinte, a melhoria do processo.

Algumas palavras-chave utilizadas na elaboração do diagrama de Ishikawa são:

- Efeito: aquilo que é produzido por uma causa, gerando um resultado ou uma consequência;
- Problema: dificuldade na obtenção de um determinado objetivo ou resultado esperado, uma situação difícil que pede uma solução. No diagrama de Ishikawa, é comum que o problema apareça como uma pergunta;
- Causa: origem, motivo ou razão de algo;
- Causa primária ou principal: causas mais notáveis, causas de primeiro nível que agruparão as subcausas;
- Causa secundária: subcausas das causas principais, ramificação das causas principais.

Esse diagrama, tal como ilustrado na Figura 11.5, é constituído por um eixo principal que representa a sequência dos procedimentos e, no qual, surge o problema a ser resolvido ou o efeito desejado do processo (qualidade, custo, produtividade, etc.). Associadas ao eixo central estão as contribuições primárias (categorias), que afetam diretamente o parâmetro em estudo. Cada categoria transforma-se, por sua vez, em um eixo principal onde as contribuições secundárias (causas) estão ligadas e, em alguns casos, podem estar subdivididas em subcausas.

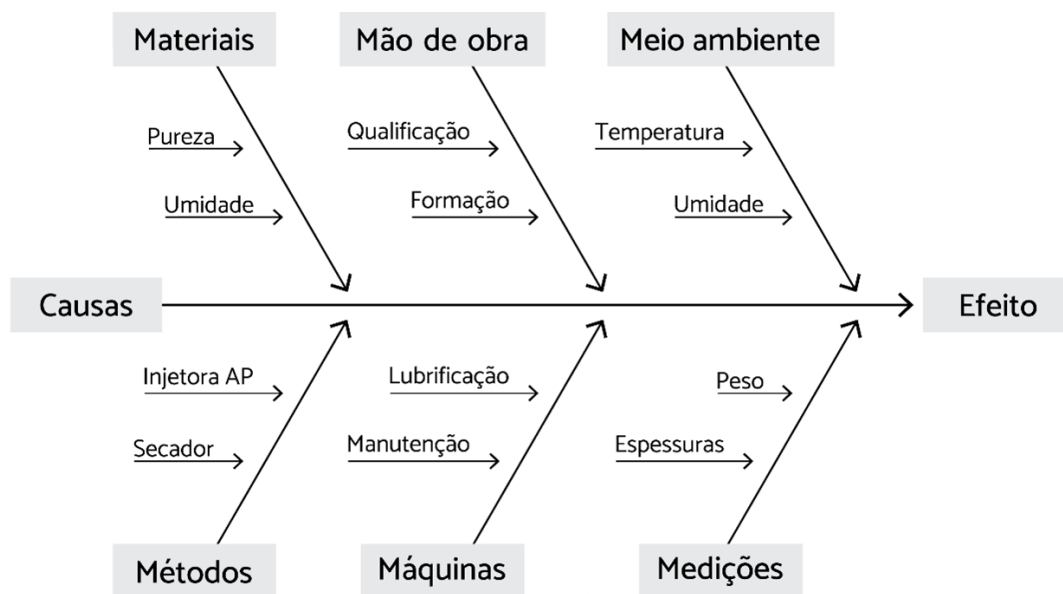


FIGURA 11.5 Exemplo de um diagrama de Ishikawa aplicado ao processo produtivo cerâmico.

As causas são agrupadas em seis categorias, as quais são conhecidas como 6 Ms (Ishikawa, 2021), em razão do diagrama ter sido elaborado originalmente para sistemas industriais. Apesar da existência dessas categorias, a ferramenta é flexível para que a empresa adéque as categorias de acordo com a sua necessidade.

- Máquinas: deve-se considerar todas as causas originadas de falhas no maquinário usado durante o processo, como o funcionamento incorreto, as falhas mecânicas, etc.
- Materiais: quando a matéria-prima ou o material que foi utilizado no processo não está em conformidade com as exigências para a realização do trabalho.
- Mão de obra: os problemas podem envolver atitudes displicentes e dificuldades das pessoas na execução do processo, dentre elas: pressa, imprudência, falta de qualificação, falta de competência, etc.

- Meio ambiente: nesse item, devemos analisar o ambiente interno e externo da empresa e identificar quais são os fatores que favorecem a ocorrência dos problemas, como a poluição, o calor/frio, a falta de espaço, o *layout* inapropriado, o excesso de barulho, etc.
- Métodos: os processos, procedimentos e métodos usados durante as atividades podem influenciar para que o problema ocorra, ou seja, devemos analisar o quanto a forma de trabalhar influenciou o problema, por exemplo, se houve planejamento adequado, se a execução foi conforme o planejado, se as ferramentas certas foram utilizadas, etc.
- Medições: essa categoria abrange as causas que envolvem as métricas ou medidas de desempenho que são usadas para monitorar e controlar o trabalho, como indicadores, metas e cobranças, incluindo a aferição de instrumentos de calibração.

O diagrama de Ishikawa caracteriza-se por oferecer uma percepção de todos os fatores (causas) que afetam o sistema. Ele exige um maior esforço para encontrar soluções que minimizem ou evitem os problemas associados e envolve todos os intervenientes do processo, promovendo um maior conhecimento por parte de cada um.

Vantagens do diagrama de Ishikawa:

- Facilitar a elaboração de um plano de análise;
- Detecção e resolução de problemas por meio da análise temporal de uma dada sequência de dados;
- Aumentar a eficiência na análise individual de um sistema.

Desvantagens do diagrama de Ishikawa:

- As soluções são limitadas a um tipo de problema, mas sempre que surge algo novo é necessário um novo percurso;
- Pode ser confuso na análise simultânea de várias sequências.

11.2.8 Curva de distribuição normal

A variabilidade é inerente ao processo, como já mencionado. Assim sendo, as medidas individuais de uma característica de qualidade são diferentes entre si. Por exemplo, o número de pintas na borda do prato, a espessura do fundo do prato, o peso do prato, entre outras. Todavia, quando essas características são agrupadas tendem a formar certo padrão que pode ser descrito por uma distribuição de probabilidade e representado por uma curva.

Dentre as distribuições de probabilidade (discreta e contínua), a mais utilizada é a denominada "distribuição normal" (Figura 11.6), considerada a mais importante distribuição contínua de probabilidade. As suas características principais são:

- Curva com formato de sino;
- A área sob a curva é igual a 1;
- A curva é simétrica em relação a um eixo vertical que passa pela média;
- Tem-se a média da distribuição (μ), o desvio padrão (σ), a moda (Mo) e a mediana (Me), sendo essas duas últimas idênticas.

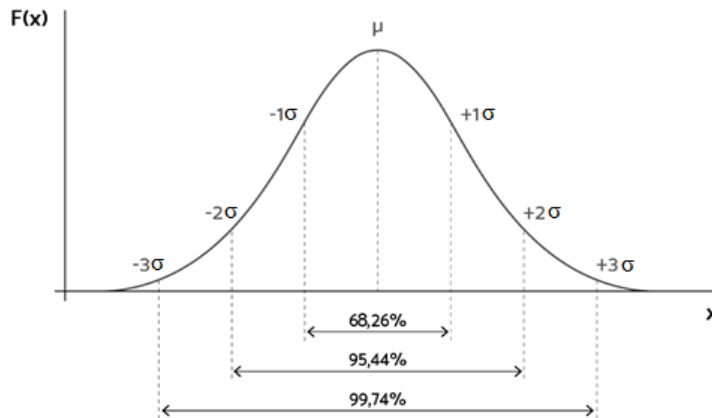


FIGURA 11.6 Curva de distribuição normal.

Em todas as distribuições normais há valores que definem intervalos com percentuais de população característicos. Assim, dentro do intervalo de $\mu+1\sigma$ e $\mu-1\sigma$, encontra-se 68,26% da população; já no intervalo $\mu+2\sigma$ e $\mu-2\sigma$, encontra-se 95,44%; e no intervalo $\mu+3\sigma$ e $\mu-3\sigma$, encontra-se 99,74%. Isso permite a definição de limites de controle, tendo em vista que é desprezada a probabilidade de um ponto se situar fora de determinados valores (do intervalo de limites estabelecidos). É o caso, por exemplo, se forem considerados como limites os valores de $\mu+3\sigma$ e $\mu-3\sigma$: a probabilidade de um ponto cair fora desse intervalo é de 0,26%. Desse modo, pode-se calcular a probabilidade de um parâmetro de qualidade se situar em um determinado intervalo. A distribuição normal caracteriza-se pelos seguintes parâmetros:

- Parâmetro de localização: representa a tendência central dos dados de uma população ou de um conjunto de dados que represente essa população (amostra). A tendência central dos dados é representada pela média aritmética (μ ou \bar{x}), pela mediana (Me) e pela moda (Mo).
- Média Aritmética: o símbolo $\sum_{i=1}^N x_i$ é usado para representar a soma de todos os x_i desde $i=1$ até $i=N$, como na Equação 11.1:

$$\sum_{i=1}^N x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n \quad (11.1)$$

A média aritmética para a totalidade dos dados, ou população, é dada pela Equação 11.2:

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (11.2)$$

Quando se trata da média aritmética de uma amostra ou conjunto de "n" números, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, ela é representada por \bar{x} e definida pela Equação 11.3:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (11.3)$$

- Mediana (Me): é uma medida de posição que indica, segundo a ordem crescente ou decrescente das determinações da variável de estudo, que 50% dos valores estão aquém ou além do valor da mediana. Em sua determinação, primeiramente ordena-se os dados em ordem crescente e, depois, calcula-se a posição da mediana ($P = \frac{(N+1)}{2}$) e, por último, o valor correspondente a mediana.
- Moda (Mo): representa o valor que ocorre com a maior frequência num conjunto de dados. Ela pode não existir e, mesmo que exista, não ser única.

Na Figura 11.7 estão representadas 2 distribuições com localizações diferentes.

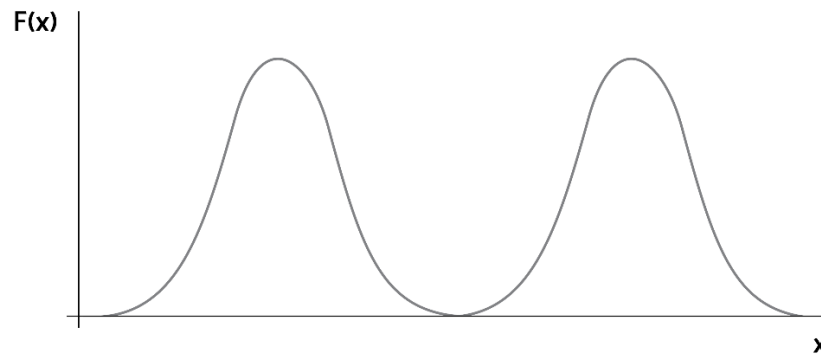


FIGURA 11.7 Representação de duas distribuições com parâmetros de localização diferentes.

- a) Parâmetro de dispersão: representa a variabilidade dos dados em torno da tendência central. O grau de variação ou dispersão dos dados é determinado pela variância e pelo desvio padrão.
- b) Variância: é definida como o quadrado do desvio padrão.

A variância de uma população é definida por:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum (x_i - \mu)^2 \quad (11.4)$$

E a variância de uma amostra é definida por:

$$S^2 = \frac{1}{n} \sum (x - \bar{x})^2 \quad (11.5)$$

- a) Desvio padrão: é a raiz quadrada não negativa da variância.

O desvio padrão de uma população é definido por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (x - \mu)^2} \quad (11.6)$$

E o desvio padrão de uma amostra é definido por:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (x - \bar{x})^2} \quad (11.7)$$

Na Figura 11.8, estão representadas 2 distribuições com diferentes parâmetros de dispersão.

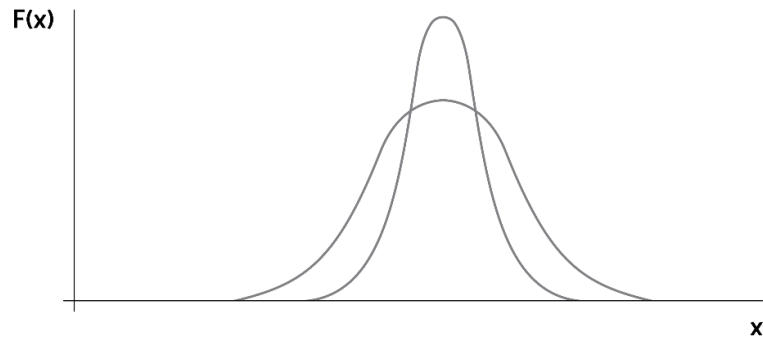


FIGURA 11.8 Duas distribuições com parâmetros de dispersão diferentes.

- a) Parâmetros de simetria: é o grau de desvio ou afastamento da simetria de uma distribuição. É também denominado de parâmetro de forma e apresenta três condições:

h1) Se $Mo = Me = \mu$, a distribuição é simétrica, como representado na Figura 11.9, considerando a distribuição: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14. Então, $N = 7$; $\sum = 56$; $\mu = 8$ e $Me = 8$.

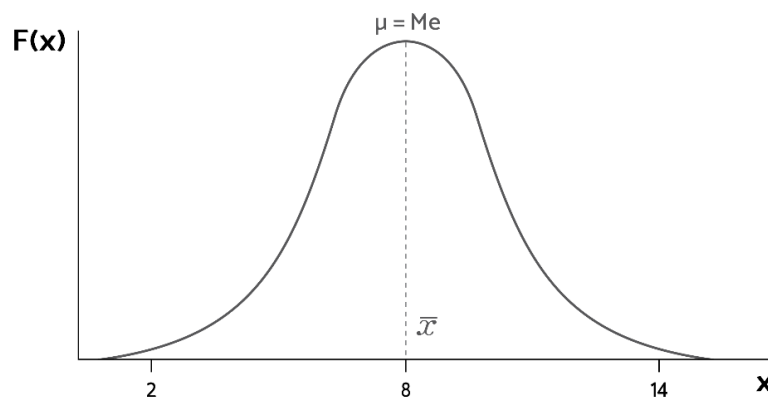


FIGURA 11.9 Distribuição de probabilidade simétrica.

h2) Se $Mo < Me < \mu$, a distribuição é assimétrica positiva (Figura 11.10). Considera-se a distribuição: 2, 4, 6, 8, 16, 18, 23. Então, $N = 7$; $\sum = 77$; $\mu = 11$ e $Me = 8$. Isso caracteriza uma variável do tipo "menor é melhor".

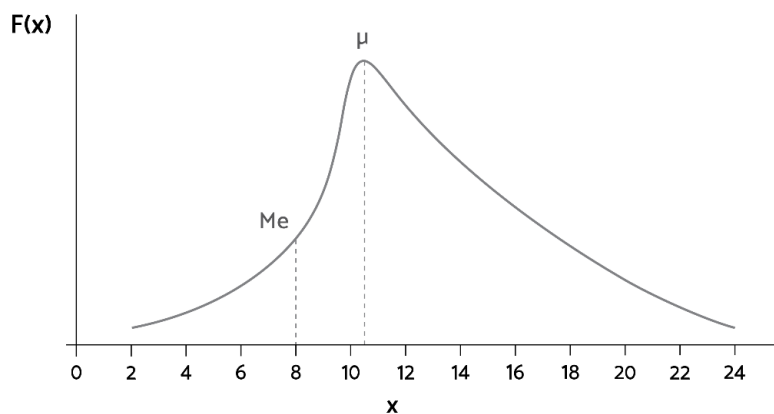


FIGURA 11.10 Distribuição é assimétrica positiva.

h3) Se a $Mo > Me > \mu$, a distribuição é assimétrica negativa (Figura 11.11). Considera-se a distribuição: 3, 12, 14, 16, 18, 20, 22. Então, $N = 7$; $\sum = 105$; $\mu = 15$ e $Me = 16$. Isso caracteriza uma variável do tipo "maior é melhor".

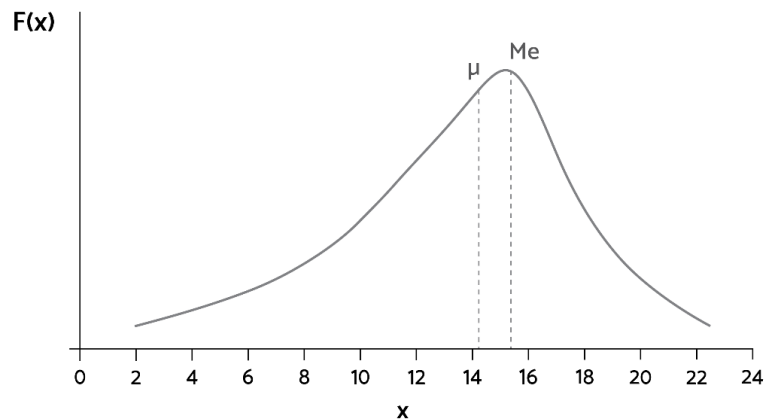


FIGURA 11.11 Distribuição é assimétrica negativa

O estudo comparativo da média e da mediana permite identificar o tipo de distribuição de probabilidade apontada pelos dados levantados. Quando um processo apresenta predominantemente causas comuns diz-se que ele é estável ou está sob controle, e a variabilidade ao longo do tempo mantém-se a mesma (Figura 11.12).

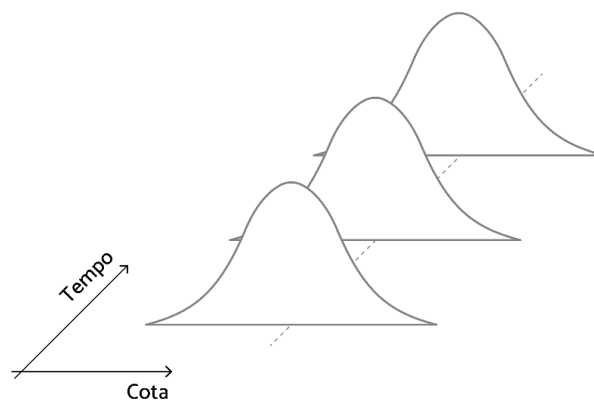


FIGURA 11.12 Processo estável.

Contudo, se o predomínio é de causas especiais, o comportamento do processo é instável ao longo do tempo e imprevisível (Figura 11.13).

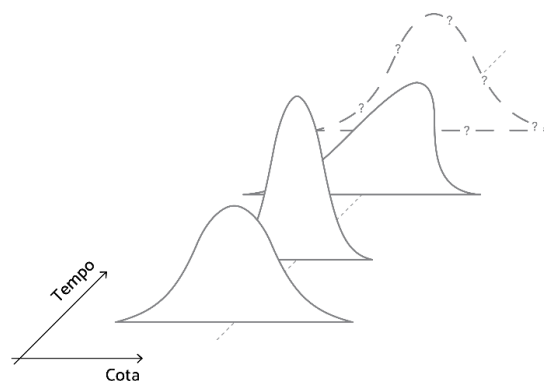


FIGURA 11.13 Processo não estável.

11.2.9 Capacidade do processo

O fato de um processo ser estável não significa que ele seja capaz, isto é, esteja produzindo peças dentro das especificações do projeto. Para tanto, eliminam-se as causas especiais e compara-se a sua variabilidade, associada apenas às causas comuns, com as especificações ou limites. Assim, se a variabilidade for maior do que a amplitude (intervalo entre o limite superior, LS, e o limite inferior, LI, que contém a média) das especificações, o processo é dito não capaz, embora estável (Figura 11.14).

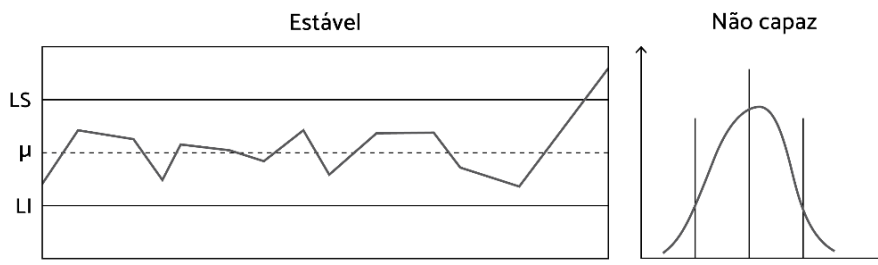


FIGURA 11.14 Processo estável e não capaz.

Porém, se a variabilidade do processo for menor do que a amplitude das especificações, o processo é dito estável e capaz (Figura 11.15).

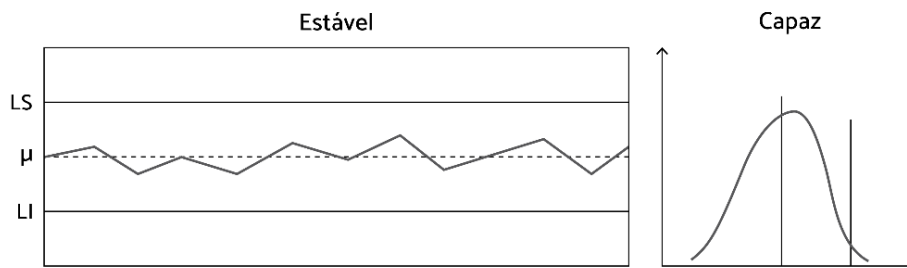


FIGURA 11.15 Processo estável e capaz.

Quando o processo apresenta um predomínio de causas especiais, ele é instável e não capaz, e seu comportamento não é previsível (Figura 11.16).

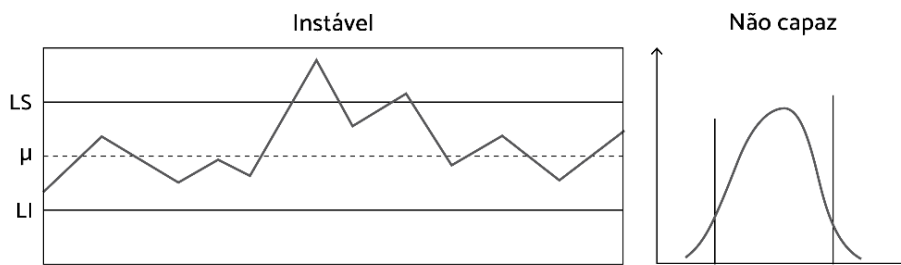


FIGURA 11.16 Processo não estável e não capaz.

11.2.10 Cartas de controle

As cartas de controle por variáveis (Item 11.2.10.1) permitem que ações preventivas sejam executadas durante as etapas do processo e antes que muitas peças defeituosas sejam produzidas. Por outro lado, as cartas de controle por atributos (Item 11.2.10.3) são relacionadas com o controle de qualidade ao final de algumas etapas importantes do processo, como, por exemplo, após a conformação, após a chacoagem ou após a queima. Assim, o controle por atributo permite que ações corretivas sejam executadas, mas somente após ter sido produzido uma certa quantidade de itens defeituosos.

Em função das características da indústria de louça de mesa e seu sistema de escolha (ou de amostragem), as cartas de controle por atributo, julgamos, são as mais adequadas ao controle da produção. Contudo, no processo produtivo (colagem, *roller*, prensa isostática, extrusão, etc.), pontualmente, podem ser usadas as cartas de controle para variáveis, tendo em vista um controle mais efetivo do processo em análise. Por exemplo, na conformação de pratos por *roller*, deve-se estabelecer uma amostragem durante os turnos de trabalho, em que são conferidos o peso e as espessuras do fundo e da aba das unidades, os quais compõem a amostra no intervalo de tempo pre-determinado, e deve-se comparar os resultados com as especificações técnicas e, quando necessário, executar as devidas correções.

11.2.10.1 Cartas de controle para variáveis

Variáveis são características de qualidade mensuráveis, como, por exemplo, o peso de um prato, a resistência mecânica de uma peça, a densidade de uma barbotina, etc. Muitas etapas do processo produtivo da cerâmica de mesa têm características mensuráveis, assim há um amplo espaço para o emprego das cartas para variáveis.

As variáveis podem seguir vários tipos de distribuições de probabilidade, como as distribuições normais apresentadas no Item 11.2.8.

Operação: Conformação prato raso				Instrumento: Balança analítica					
Máquina: Roller				Unidade: gramas					
Data	7/10	7/10	7/10	7/10	7/10	7/10	7/10	8/10	
Hora	6	9	12	15	18	21	24	3	
Operador	A	A	A	B	B	B	C	C	
Medidas	1	681	674	672	686	689	687	682	687
	2	685	689	683	679	684	674	679	685
	3	677	682	682	681	685	683	684	679
	4	687	685	674	676	684	680	672	681
	5	684	675	682	687	676	681	676	690
Soma	3414	3405	3393	3409	3418	3405	3393	3422	
Média	682,80	681,00	678,60	681,80	683,60	681,00	678,60	684,40	
Amplitude	10	15	11	11	13	13	12	11	

FIGURA 11.17 Exemplo da carta de controle para a média \bar{x} e a amplitude R. Controle do peso da conformação de pratos em *roller*.

As cartas de variáveis para \bar{x} (média) e R (amplitude) representam a aplicação clássica para o controle do processo. Assim sendo, no exemplo na Figura 11.7, veremos a aplicação dessas cartas. A Figura 11.17 apresenta uma típica carta de controle com os dados de peso da conformação de pratos.

Para o cálculo dos limites de controle, inicialmente calcula-se a amplitude e a média para cada amostra. Após, calcula-se a média das amplitudes e a média das médias das amostras, como nas equações 11.8 e 11.9:

$$\bar{R} = \frac{R_1 + R_2 + \dots + R_K}{K} \quad (11.8)$$

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \dots + \bar{x}_K}{K} \quad (11.9)$$

Onde,

K: número de amostras

\bar{x}_i : média

R_i : amplitude da amostra i

O cálculo preliminar dos limites de controle pode ser feito após a coleta de ao menos 20 amostras (subgrupos), sem indícios de uma situação fora do controle. Caso haja pontos fora dos limites de controle, deve-se retirar as amostras correspondentes e recalculá-los. Esse processo iterativo acontece no início, pois os limites de controle devem estar associados apenas às causas comuns de variabilidade. Vale ressaltar que os pontos são eliminados do cálculo dos limites de controle, mas não dos gráficos de controle. Os limites de controle, para as médias, são calculados conforme as Equações 11.10 e 11.11:

$$LCS = \bar{\bar{x}} + A_2 \bar{R} \quad (11.10)$$

$$LCI = \bar{\bar{x}} - A_2 \bar{R} \quad (11.11)$$

Onde,

A_2 : constante que depende do tamanho da amostra

Os valores de A_2 são apresentados na Tabela 11.4. Os limites de controle para a amplitude são dados pelas Equações 11.12 e 11.13:

$$LCS = D_4 \bar{R} \quad (11.12)$$

$$LCI = D_3 \bar{R} \quad (11.13)$$

Onde, D_3 e D_4 : constantes que dependem do tamanho da amostra

Os valores de D_3 e D_4 são apresentados na Tabela 11.4.

TABELA 11.4 Valores das constantes D_3 e D_4 e A_2

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20
D4	3,27	2,57	2,28	2,11	2	1,92	1,86	1,82	1,78	1,65	1,59
D3	0	0	0	0	0	0,08	0,14	0,18	0,22	0,35	0,42
A2	1,88	1,02	0,73	0,58	0,48	0,42	0,37	0,34	0,31	0,22	0,18

Para o exemplo da carta de controle ilustrada na Figura 11.17, aplicando-se as Equações 11.8 e 11.9, obteve-se:

$$\bar{R}(\text{média das amplitudes}) = 12$$

$$\bar{\bar{x}}(\text{média das médias}) = 681,48$$

Assim os limites de controle resultam:

Médias:

$$LCS = \bar{\bar{x}} + A_2\bar{R} = 681,48 + 0,58 \times 12 = 688,44$$

$$LCI = \bar{\bar{x}} - A_2\bar{R} = 681,48 - 0,58 \times 12 = 674,52$$

Amplitudes:

$$LCS = D_4\bar{R} = 2,11 \times 12 = 25,32$$

$$LCI = D_3\bar{R} = 0 \times 12 = 0$$

Após os cálculos, plota-se os limites de controle para médias e amplitudes. Esses gráficos servirão para o monitoramento da produção futura. A Figura 11.18 mostra o gráfico da carta de controle para a média, conforme exemplo anterior (Figura 11.17).

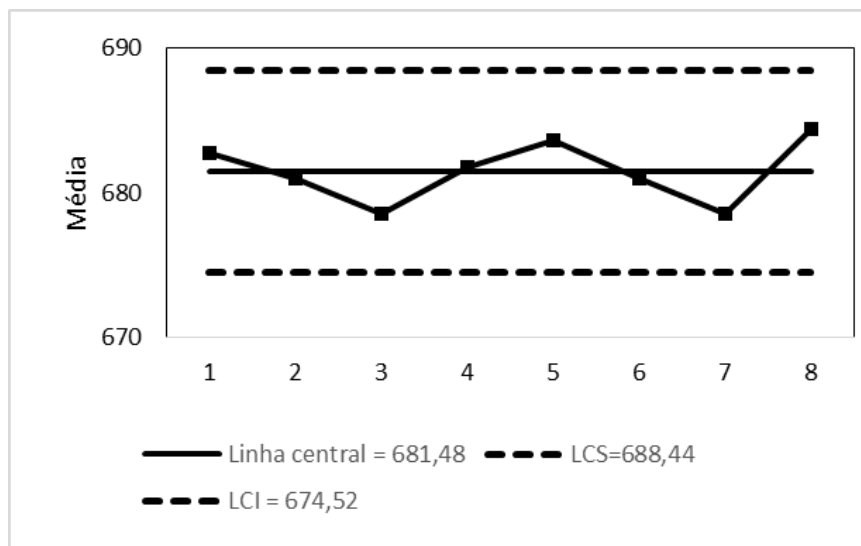


FIGURA 11.18 Exemplo de carta de controle para a média.

11.2.10.2 Cartas de Controle para Atributos

As características classificadas como produto "conforme ou não-conforme", ou "defeituoso ou não-defeituoso", são designadas "atributos" e, em geral, comparadas com determinado padrão ou especificação técnica. Nessas circunstâncias, não se confere um valor numérico à característica no controle de qualidade. Um exemplo típico de "atributos", no caso da louça de mesa, é a avaliação do efeito da presença de defeito (ou não conformidade), como do tipo *pinholes*, e se o tamanho e a quantidade de defeitos permitem que a peça possa ser comercializada, comercializada após reparação técnica ou deva ser sucateada. Como explicado no Item 11.1.1.1, "não conforme" refere-se ao produto defeituoso e "não conformidade" refere-se a defeitos que impedem o uso de um produto.

Os atributos podem ser divididos em:

- Percentual de não conformes: refere à contagem do número de peças defeituosas, e segue a distribuição binomial ($0 < p < 1$);

- Taxa de não conformidades: refere à contagem do número de defeitos por peça e segue a distribuição de Poisson ($0 < \lambda < \infty$).

Há quatro tipos de cartas de controle para atributos:

- Carta "p": para a fração de não conformes. Mede a fração de produtos defeituosos. As amostras podem ser de tamanhos diferentes.
- Carta "np": para o número de unidades não conformes. Segue a mesma lógica da carta "p", mas em vez da fração (%) de produtos defeituosos, monitora-se o número deles. As amostras devem ter o mesmo tamanho.
- Carta "c": para o número de não conformidades. As amostras devem ter o mesmo tamanho.
- Carta "u": para o número de não conformidades por unidade. As amostras podem ser de tamanhos diferentes.

Analisando os quatro tipos de carta de controle para atributos, estima-se que as cartas de controle "p" e "np" são as mais adequadas para o controle estatístico do processo cerâmico. De acordo com Ribeiro (2002) as cartas "p" ou "np", distribuição binomial, são aplicadas para produtos não conformes. Em nossos exemplos, abordaremos a aplicação dessas cartas.

A carta "p", como vimos, mede o percentual de produtos com defeitos (ou produtos defeituosos) em um grupo. Na indústria da louça de mesa, a totalidade da produção que sai do forno de segunda queima (ou queima do branco, ver Item 6.2.2 do Capítulo 6) deve ser examinada e classificada – não há amostragem. São formados grupos para os diversos tipos de produtos (pratos rasos, pratos fundos, tigelas, canecas, etc.) por cada turno de trabalho. Para a realização da carta de controle, esses grupos são enquadrados em subgrupos, considerando a produção mensal de todo produto.

Assim, em cada turno e para cada subgrupo (prato raso, fundo, pires, etc.), são anotados:

n = número de peças inspecionadas;

d = número de peças defeituosas;

E calcula-se o percentual de produtos com defeitos:

$$p = \frac{d}{n} \quad (11.14)$$

Em geral, os produtos da queima do branco são classificados como:

- Primeira qualidade: sem defeitos
- Segunda qualidade: defeitos que podem receber decalco branco
- Terceira qualidade: defeitos que podem receber decalco colorido
- Promoção ou "promo": peças de qualidade inferior, mas ainda comercializáveis
- Quebras: defeitos críticos (ver item 11.1.1.4 Gravidade). As peças devem ser descartadas (quebradas).

Nessa classificação, foram consideradas apenas "quebras" como sendo produtos (defeituosos) que têm defeitos irremediáveis, constituindo uma não conformidade. Portanto, as peças defeituosas de qualidade "segunda", "terceira" e "promo" são "recuperadas" e comercializadas com um preço inferior, visando determinado nicho de mercado. Por simplificação, chamamos de defeituosas as classes de "segunda" a "quebra". Observa-se que, em nossos exemplos, são utilizadas as cartas de controle para atributo ao final do capítulo.

A fração média de peças defeituosas de cada item produzido, subgrupo no mês, é calculada da seguinte forma:

$$\bar{p} = \frac{d_1 + d_2 + d_3 + \dots + d_k}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k} \quad (11.15)$$

Onde:

d_1, d_2, d_k = nº de peças de cada classe

n_1, n_2, n_k = nº total de peças do subgrupo (prato raso, por exemplo), classificadas no turno I ou II ou III de cada dia do mês

O desvio padrão (σ_p) é calculado de acordo com a Equação 11.16:

$$\sigma_p = \frac{\sqrt{\bar{p}(1-p)}}{\sqrt{\bar{n}}} \quad (11.16)$$

Onde,

\bar{p} : Fração média de peças defeituosas

p : proporção de peças defeituosas

\bar{n} : número de peças classificadas no subgrupo

Os limites de controle são calculados de acordo com as Equações 11.17 e 11.18:

$$LC_s = \bar{p} + 3\sigma_p \quad (11.17)$$

$$LC_i = \bar{p} - 3\sigma_p \quad (11.18)$$

Onde,

LC_s : limite de controle superior

LC_i : limite de controle inferior

\bar{p} : média do processo

$3\sigma_p$: amplitude do processo

Se o tamanho dos subgrupos for variável, os limites também serão variáveis. No entanto, se a diferença no tamanho da amostra for inferior a 25%, pode-se usar o valor médio do tamanho da amostra.

No desenho da carta de controle, a linha cheia corresponde à média, \bar{p} , e as linhas correspondentes aos limites são representadas por linhas tracejadas (Figura 11.18, apresentada anteriormente). Na Figura 11.18, um ponto (ou pontos) acima da linha "LC_s" ou abaixo da linha "LC_i" indica uma piora do processo – alguma "causa especial" – e, como dito, ambas as situações devem ser investigadas.

Caso o limite inferior resultar negativo, ele é fixado em zero. A presença de um ou mais pontos fora dos limites é um alerta de processo instável. Quando o limite inferior for fixado em zero, um ponto acima da linha LCS indica que o processo piorou. Um ponto abaixo da linha LCI indica uma melhora do processo.

Caso o processo esteja sob controle estatístico, a probabilidade de um ponto fora dos limites de controle é muito pequena, e se isso ocorrer, pode ser devido à presença de causas especiais, o que deve sempre ser avaliado.

Depois de identificadas e eliminadas as causas especiais, o processo é avaliado em relação a sua "Capacidade", expressa como a porcentagem de peças conformes (não defeituosas) que o processo produz, Equação 11.19:

$$\text{Capacidade} = (1 - \bar{p}) \times 100 \quad (11.19)$$

Assim, se um processo apresentar uma média $\bar{p} = 0,031$, a sua capacidade será igual a:

$$\text{Capacidade} = (1 - 0,031) \times 100 = 96,9$$

Esse valor deverá ser comparado com as expectativas e metas estabelecidas e, caso não seja satisfatório, deve-se agir sobre o sistema.

Exemplo Prático: Vejamos um exemplo de uma fábrica de louça de mesa que produz cerca de 10.000 peças

de "esmaltados branco" por dia e que adota o critério do "aspecto físico" (ver Item 11.1.1.2) no processo de escolha e classificação. O fluxograma final é apresentado na Figura 11.19.

As Tabelas 11.5 a 11.8 mostram as produções diárias totais e o tamanho da amostra (n) para um grau de confiança de 95% e uma margem de erro de 5%. Para determinar o tamanho da amostra, utiliza-se a Equação 11.20:

$$n = \frac{z^2 0,5^2 N}{E^2 N + E^2 0,5^2} \quad (11.20)$$

Onde,

n: tamanho da amostra

N: tamanho da população

E: margem de erro (%)

z: valor crítico que depende do grau de confiança de acordo com a Tabela 11.5

TABELA 11.5 Valor crítico em relação ao grau de confiança.

Grau de Confiança	z
90,0	1,645
95,0	1,96
99,0	2,575

TABELA 11.6 Produções diárias totais e o tamanho da amostra.

	Tamanho da população	Tamanho da amostra
Prato raso	3000	2286
Prato fundo	3000	2286
Caneca	800	610
Tigelas	200	152
Xícaras	1500	1143
Pires	1500	1143

As quantidades são classificadas por turno, conforme a Tabela 11.7. A produção no mês de abril atingiu as quantidades mostradas na Tabela 11.8.

TABELA 11.7 Produção por turno.

	Tamanho da população	Tamanho da amostra
1° turno	3500	2667
2° turno	3300	2515
3° turno	3200	2438

TABELA 11.8 Produção do mês.

	Tamanho da população	Tamanho da amostra
Prato raso	93000	70864
Prato fundo	93000	71118

Caneca	24800	18897
Tigela	6200	4724
Xícara	46500	35432
Pires	46500	35432
Total	310000	236214

A classificação apurou as seguintes quantidades e respectivos percentuais ("Promo" refere a promoção, ou seja, peças de qualidade inferior, mas ainda comercializáveis e "Quebra" como peças imprestáveis):

1ª qualidade	31.000 unidades	10%
2ª qualidade	186.000 unidades	60%
3ª qualidade	62.000 unidades	20%
Promo	24.800 unidades	8%
Quebra	6.200 unidades	2%

Ao final do mês, elabora-se o quadro consolidado de cada item, relativamente à sua produção em cada turno e respectiva classificação, de acordo com o fluxograma da Figura 11.19. A partir das informações desses quadros, são construídas as cartas de controle.

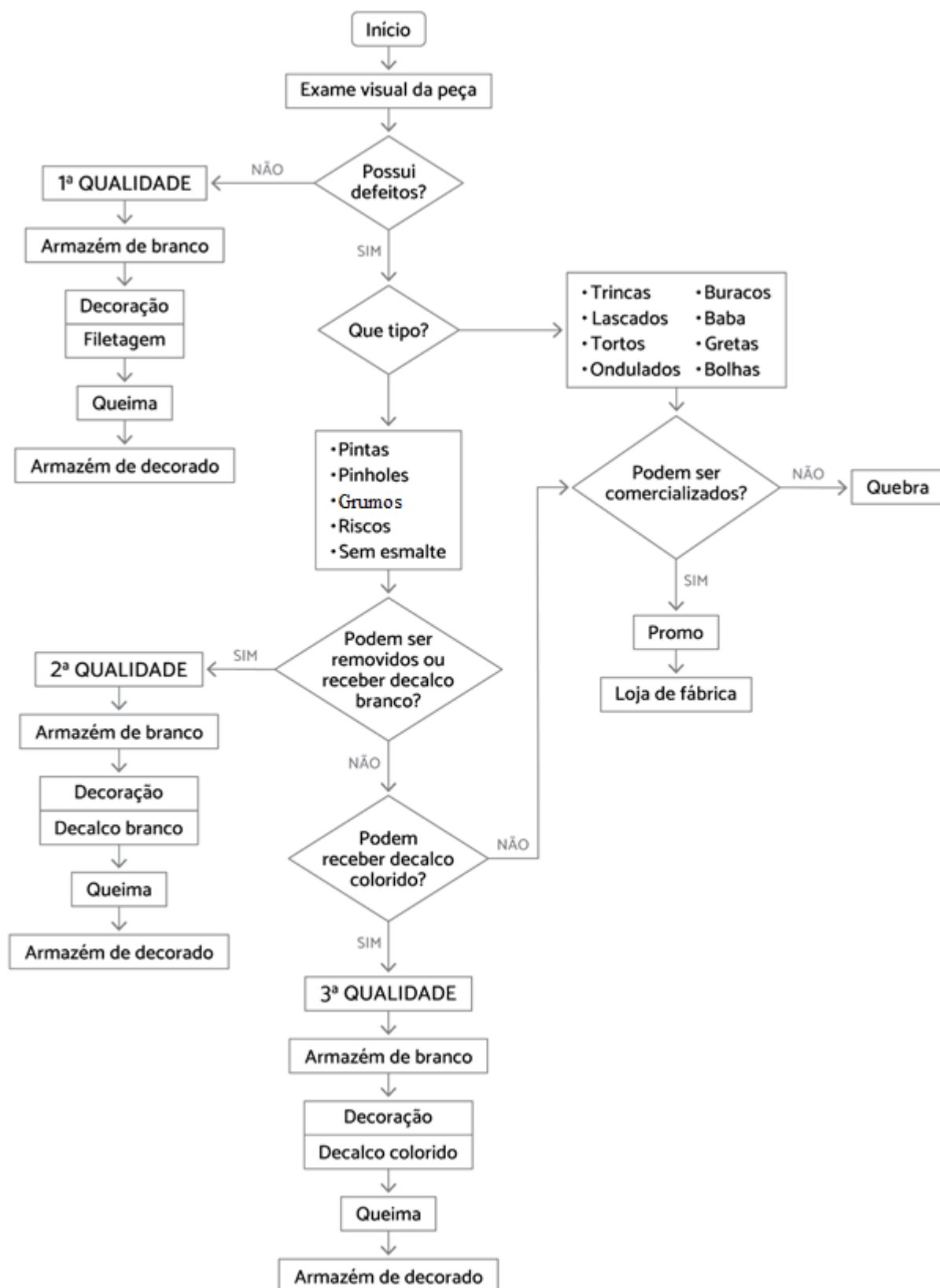


FIGURA 11.19 Fluxograma do processo.

11.2.10.3 Aplicação prática da carta "p"

Considerando o quadro consolidado de produção do mês de abril referente ao item "prato raso" (Tabela 11.9), pode-se estabelecer a carta "p" relativa ao Turno 1.

TABELA 11.9 Classificação do mês de abril referente ao item prato raso, conforme a apresentação do fluxograma da Figura 11.19.

Peças inspeciona- das	Peças 1º qualidade	Peças 2º qualidade	Peças 3º qualidade	Promo	Quebra
32.550	3255	19530	6510	2604	651

$n = 32.550$ peças inspecionadas

$d =$ peças inspecionadas – peças 1º qualidade = 29.295 peças defeituosas

O percentual de produtos com defeitos referente ao item "prato raso", classificados pelo turno 1, é calculado conforme abaixo:

$$p = \left(\frac{d}{n} \right) = \frac{29.295}{32.550} = 0,9$$

ou $p = 0,9 \times 100 = 90\%$ de peças defeituosas

A média de peças de primeira qualidade (1ª) é calculada conforme:

$$\bar{p} = \frac{d1 + d2 + \dots + dk}{n1 + n2 + \dots + nk}$$

$$\bar{p} = \left(\frac{3.255}{32.550} \right) = 0,1$$

$$\text{Para peças de 2ª: } \bar{p} = \left(\frac{19.530}{32.550} \right) = 0,6$$

$$\text{Para peças de 3ª: } \bar{p} = \left(\frac{6.510}{32.550} \right) = 0,2$$

$$\text{Para peças promo: } \bar{p} = \left(\frac{2.604}{32.550} \right) = 0,08$$

$$\text{Para quebra: } \bar{p} = \left(\frac{651}{32.550} \right) = 0,02$$

O desvio padrão é calculado de acordo com a equação 11.16: $\sigma_p = \frac{\sqrt{\bar{p}(1-P)}}{\sqrt{n}}$

$$\sigma_{p1^\circ} = \frac{\sqrt{0,1 \times 0,1}}{\sqrt{3.255}} = \frac{0,1}{57,05} = 0,001753$$

$$\sigma_{p2^\circ} = \frac{\sqrt{0,6 \times 0,1}}{\sqrt{19.530}} = \frac{0,245}{139,75} = 0,001753$$

$$\sigma_{p3^\circ} = \frac{\sqrt{0,2 \times 0,1}}{\sqrt{6.510}} = \frac{0,141}{80,68} = 0,001748$$

$$\sigma_{pp} = \frac{\sqrt{0,08 \times 0,1}}{\sqrt{2.604}} = \frac{0,089}{51,03} = 0,001744$$

$$\sigma_{pq} = \frac{\sqrt{0,02 \times 0,1}}{\sqrt{651}} = \frac{0,045}{25,51} = 0,001764$$

Cálculo dos limites para a carta das escolhas:

Peças de 1ª:

$$LCS = \bar{p} + 3\sigma_{p1^e} = 0,1 + 3 \times 0,001753 = 0,105$$

$$LCI = \bar{p} - 3\sigma_{p1^e} = 0,1 - 3 \times 0,001753 = 0,095$$

Observação: nesse caso, o cálculo é apenas um exercício de estatística, pois o objetivo da produção é maximizar a quantidade de produtos de primeira qualidade, sem aplicação prática do LC para peças de 1ª qualidade.

Peças de 2ª:

$$LCS = \bar{p} + 3\sigma_{p2^e} = 0,6 + 3 \times 0,001753 = 0,605$$

$$LCS = \bar{p} - 3\sigma_{p2^e} = 0,6 - 3 \times 0,001753 = 0,595$$

Peças de 3ª:

$$LCS = \bar{p} + 3\sigma_{p3^e} = 0,2 + 3 \times 0,001748 = 0,205$$

$$LCS = \bar{p} - 3\sigma_{p3^e} = 0,2 - 3 \times 0,001748 = 0,195$$

Peças de Promo:

$$LCS = \bar{p} + 3\sigma_{pp} = 0,08 + 3 \times 0,001744 = 0,085$$

$$LCS = \bar{p} - 3\sigma_{pp} = 0,08 - 3 \times 0,001744 = 0,075$$

Peças de Quebra:

$$LCS = \bar{p} + 3\sigma_{pq} = 0,02 + 3 \times 0,001764 = 0,025$$

$$LCS = \bar{p} - 3\sigma_{pq} = 0,02 - 3 \times 0,001764 = 0,015$$

11.3 BIBLIOGRAFIA

1. Luporini, C.E.M.; Pinto, N.M., Sistemas administrativos uma abordagem moderna de O&M. Ed. Atlas, 1985.
2. Neter, J., Wasserman, W., Fundamentos de estatística. Companhia Editora Continental S.A., 2 ed., México, 1978.
3. Oliveira, C. S. C., Controle Estatístico-Industria Cerâmica. Universidade de Coimbra, 2012.
4. Sainani, K. L., The Value of Scatter Plots. Pm&r, [S.L.], v. 8, n. 12, p. 1213-1217, dez. 2016.
5. SEBRAE, Princípios da Qualidade e Ferramentas para a melhoria da Qualidade. Série Entendendo a Qualidade, v1 e 4, Edições Sebrae, 1998.

11.4 BIBLIOGRAFIA NA WEB

1. Ishikawa. Website: ferramentasdaqualidade.org/diagrama-de-ishikawa. Acessado em jan de 2021.
2. Machline, C., de Sá Motta, I., Schoeps, W., Weil, K., Manual de Administração da Produção v. 1, Editora

- da Fundação Getúlio Vargas, 1976. Website: <http://ferramentasdaqualidade.org>. Acessado em jan 2021.
3. Ribeiro, L.D. Ten Caten, C., Controle Estatístico do Processo, FEENG/UFRGS, 2012. Disponível: www.producao.ufrgs.br/arquivos/disciplinas/388_apostilacep_2012.pdf

CAPÍTULO 12

O LABORATÓRIO CERÂMICO NA INDÚSTRIA

R.T. da Cruz e S.R. Bragança, com a colaboração de J. Pedrassani

<https://doi.org/10.29327/564493.1-12>

12.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, procurou-se apresentar os principais equipamentos, os métodos de ensaio e as análises comumente realizadas no laboratório da indústria de cerâmicas de mesa. Os testes feitos nas matérias-primas, nas diversas massas cerâmicas e nos esmaltes utilizados na produção, bem como na caracterização dos produtos ou dos corpos de prova, são brevemente discutidos. Apresenta-se também as análises avançadas – feitas, por exemplo, em difração de raios X e por microscopia eletrônica de varredura – que são, em geral, encaminhadas a laboratórios terceirizados. Em razão dos altos custos de capital e manutenção de equipamentos avançados, eles não são economicamente viáveis para seu uso ocasional no laboratório da indústria. Em face disso, faz-se uma breve apresentação das principais características dessas análises e da preparação das amostras. Finaliza-se o presente capítulo com uma descrição da metodologia de amostragem.

12.2 PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS NAS ANÁLISES E NOS ENSAIOS TÉCNICOS

Cada matéria-prima, massa ou esmalte terá um conjunto de parâmetros que devem ser criteriosamente controlados pelo laboratório dentro da indústria. Esse controle é realizado rotineiramente por meio de ensaios específicos. No entanto, alguns ensaios/análises de matéria-prima e/ou do produto são realizados em laboratórios parceiros terceirizados (ver Item 12.4). Os principais equipamentos e materiais utilizados nas diversas operações do laboratório serão sucintamente descritos a seguir. Salienta-se que os equipamentos – balança analítica, viscosímetro, entre outros – devem ser calibrados periodicamente, segundo as recomendações dos fabricantes.

12.2.1 Pesagem

Normalmente, utiliza-se a balança eletrônica com capacidade mínima para 1000 g e sensibilidade de $\pm 0,01$ g. O iniciante em análises cerâmicas deve prestar atenção nessa medição, a qual requer uma rotina de operação e cuidados para garantir a repetitividade dos resultados.

12.2.2 Moagem

O moinho planetário (Figura 12.1) é utilizado para moagem a seco ou a úmido de matérias-primas, esmaltes e massas cerâmicas, sendo indicado para pequenas quantidades de material. Em razão de sua alta capacidade de moagem, o tempo de moagem é consideravelmente menor, em comparação com o moinho de bolas. O volume

dos jarros pode variar de 300 a 1000 ml. Jarros de porcelana de alta alumina (com ou sem capa de alumínio) apresentam maior vida útil e maior resistência à abrasão do que os de porcelana comum.

O moinho horizontal de bolas (Figura 12.2), também comercializado pelo nome de "gira jarros", é utilizado com jarros de porcelana para pequenas moagens a úmido ou a seco. O volume dos jarros pode variar de 1 a 7,5 L.



FIGURA 12.1 Moinho de bolas planetário e jarro de porcelana.



FIGURA 12.2 Moinho horizontal de bolas.

Após o uso, deve-se fazer uma limpeza efetiva dos jarros para evitar a contaminação da próxima batelada. Primeiramente, realiza-se uma lavagem com água das esferas e dos jarros. Depois, se necessário, pode-se moer, por breve período, uma suspensão diluída de areia de quartzo.

12.2.3 Peneiras

É quase difícil de acreditar que algo tão simples como uma peneira possa ser tão importante. A título de ilustração, a granulometria é utilizada para classificação do solo, independentemente da sua composição química. Segundo a escala de Attemberg (Pinto, 2000), as frações mais finas classificam-se em:

- Brita: de 7,6 cm a 4,8 mm;
- Areia grossa: de 4,8 mm a 1,2 mm;
- Areia média: de 1,20 mm a 0,3 mm;
- Areia fina: de 0,3 mm a 0,05 mm;
- Silte: de 0,05 mm a 0,005 mm;
- Argila: inferior a 0,005 mm.

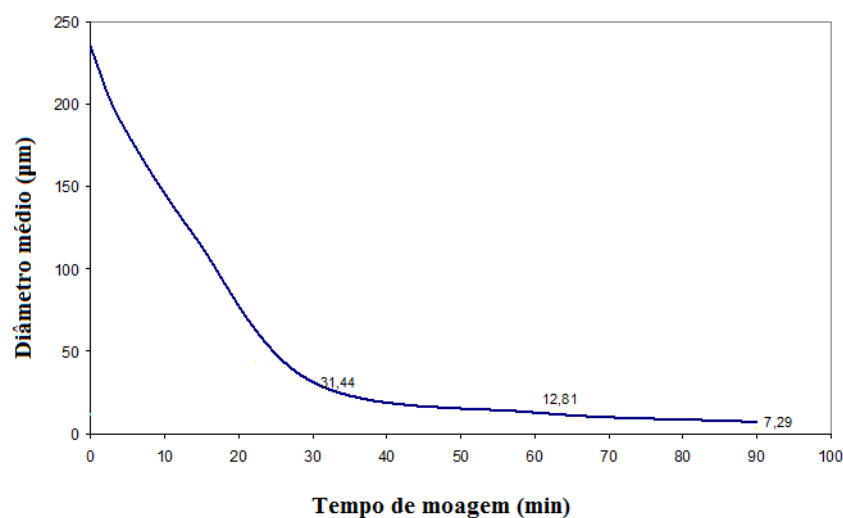
No processo produtivo de quase todas as indústrias cerâmicas, incluindo as cerâmicas de mesa, as peneiras (Figura 12.3) são utilizadas para duas situações distintas: 1) um conjunto de peneiras pode ser empregado para

a composição da curva de distribuição granulométrica, seja das matérias-primas, seja da massa granulada; 2) as peneiras são empregadas para a determinação do material retido (ou "não passante") em uma peneira, conhecido como "resíduo de moagem", ou seja, uma amostra é recolhida ao final do tempo de moagem, a fim de se avaliar a eficiência de moagem. O procedimento dessa análise será pormenorizado no Item 12.5.2.4 – Resíduo em peneira.



FIGURA 12.3 Mesa vibratória e peneiras. Determinação da distribuição granulométrica e do retido em peneira (resíduo).

O "resíduo" é também utilizado para a construção da curva de tempo de moagem em função da massa retida em determinada peneira. Na prática industrial, normalmente as peneiras de abertura 63 ou 45 μm são empregadas para determinar a relação "resíduo" x tempo de moagem (Figura 12.4), que pode ser utilizado para o estudo da "moabilidade" de uma rocha.



Fonte: Lengler, 2006.

FIGURA 12.4 Variação do tamanho médio de partícula de um pegmatito em função do tempo de moagem.

Para a construção de uma curva de distribuição granulométrica de uma massa ou matéria-prima recomenda-se utilizar as peneiras ABNT 10 (2 mm de abertura), 16 (1,190 mm), 30 (0,595 mm), 60 (0,250 mm), 100 (0,149 mm), 200 (0,074 mm) e 325 (0,045 mm). Já para a massa atomizada destinada à prensagem isostática de pratos pode-se utilizar o seguinte conjunto de peneiras ABNT: 18 (1 mm), 35 (0,5 mm), 40 (0,42 mm), 60 (0,25 mm), 80 (0,177 mm) e 170 (0,88 mm). A peneira ABNT 18 pode não ser necessária, já que na saída do atomizador normalmente utiliza-se uma peneira com essa abertura.

O uso da mesa vibratória (Figura 12.3) nem sempre traz bons resultados com materiais argilosos. É preciso que a massa esteja bem seca e o ambiente seja de baixa umidade. Do contrário, ocorre a aglomeração, levando a distorções nos dados. O uso de pincel pode igualmente levar a grandes variações e a erros nos resultados. É pre-

ciso utilizá-lo de modo suave – só espalhando a amostra e nunca forçando sua passagem – e de modo similar em todas as peneiras.

É possível determinar o diâmetro médio de partícula conhecendo a massa retida e passante nas peneiras. A média aritmética pode ser calculada considerando a abertura de malha de peneira. Para isso, aplica-se a fórmula de Sauter para o cálculo do diâmetro médio superfície-volume, como na Equação 12.1. A Tabela 12.1 ilustra um cálculo simplificado do diâmetro médio, por esse método.

$$D_p = \frac{1}{\sum(x_i/d_{pi})} \quad (12.1)$$

Onde,

D_p : diâmetro médio da distribuição granulométrica, [mm].

x_i : fração mássica de sólidos com diâmetro correspondente ao d_{pi} , [g].

d_{pi} : diâmetro médio de abertura entre peneiras; $(D \text{ peneira passante} + D \text{ retida})/2$, [mm].

TABELA 12.1 Exemplo de cálculo do diâmetro médio de uma distribuição granulométrica.

Abertura (mm)	d_{pi} (mm)	massa (g)	x_i	x_i/d_{pi}
Passante em 1 e retido em 0,85*	0,925	30	0,353	0,382
Passante em 0,85 retido em 0,5	0,675	10	0,118	0,174
Passante em 0,5 retido em 0,25	0,375	45	0,529	1,412
Somatório		85		1,968
Diâmetro médio (mm)				0,508

Obs.: * pode ser indicado como -1 mm; +0,85 mm.

Uma curva de moagem pode ser construída utilizando o diâmetro médio de partícula, calculado conforme descrito anteriormente, ou pela análise da distribuição granulométrica da massa no granulômetro por difração a *laser* (ver Item 12.4.3). O ensaio no granulômetro apresenta uma precisão muito maior, já que as peneiras têm um erro de $\pm 5\%$.

12.2.4 Microscópio ótico

O microscópio estereoscópio (Figura 12.5) e a lupa eletrônica (de magnitude bem inferior ao microscópio – até cinco vezes) são empregados para observar a natureza das matérias-primas tanto antes (naturais) quanto após a sua moagem. Com esses equipamentos pode-se: avaliar o resíduo de peneira e relacioná-lo com a eficiência de moagem de cada moinho; detectar a presença de eventuais contaminantes; e estimar a quantidade de quartzo. Por exemplo, na Figura 12.6A é fácil identificar as partículas de quartzo, em razão do seu brilho vítreo. A qualidade de um pó atomizado pode ser vista na Figura 12.6B. Esses equipamentos são fundamentais na rotina de um laboratório e também podem ser empregados para a análise de defeitos, da porosidade, da textura da superfície, da espessura da camada de esmalte em uma peça, etc.

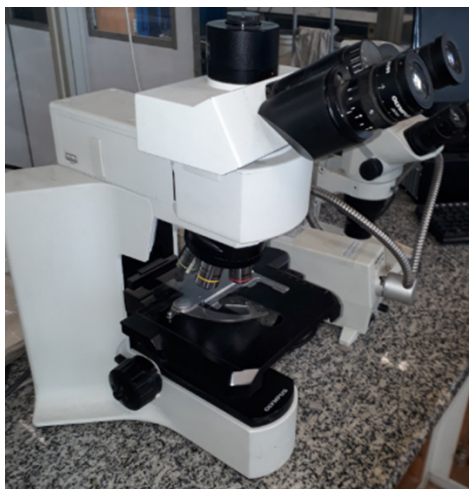


FIGURA 12.5 Microscópio estereoscópio. Aumento de 5 a 180x.

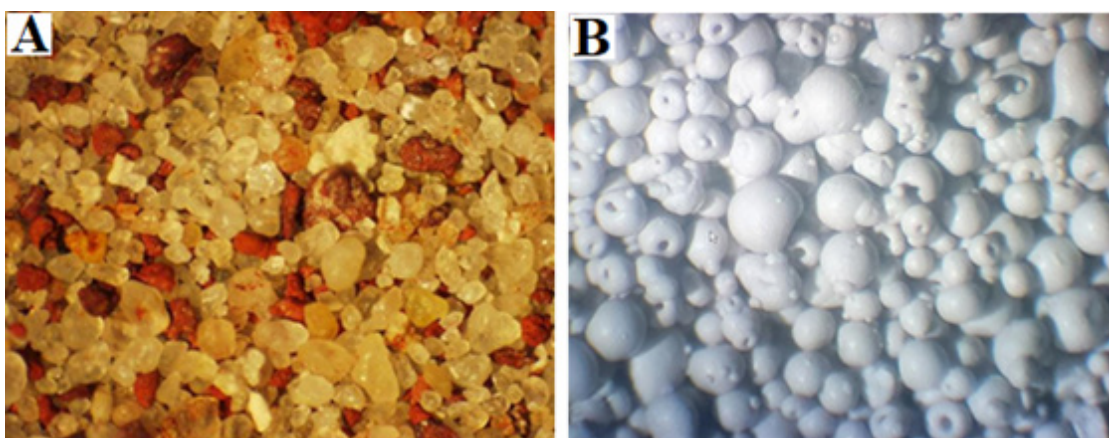


FIGURA 12.6 A. Identificação das partículas de quartzo (brilho vítreo) da fração granulométrica de uma argila retida na peneira ABNT de malha 270 utilizando-se a lupa eletrônica; B. Avaliação da distribuição de tamanhos de atomizado (-500 μm ; +90 μm).

O microscópio petrográfico (Figura 12.7) é utilizado para a caracterização das rochas, como mostra a Figura 12.8. Embora sua utilização seja relativamente simples, requer conhecimento específico do assunto, sendo as análises, normalmente, realizadas por geólogos ou técnicos especializados. A preparação das amostras é mais trabalhosa (assunto que será tratado posteriormente no Item 12.4.5.1). A lâmina petrográfica é avaliada no microscópio petrográfico binocular, o qual utiliza luz transmitida e é equipado com polarizador de luz, platina giratória e com outros dispositivos, como conversor de luz e filtros específicos. Esse microscópio permite a utilização de três técnicas de análises que se diferenciam no modo de incidência da luz, sendo chamadas luz natural, luz polarizada e luz convergente (Lengler, 2006).

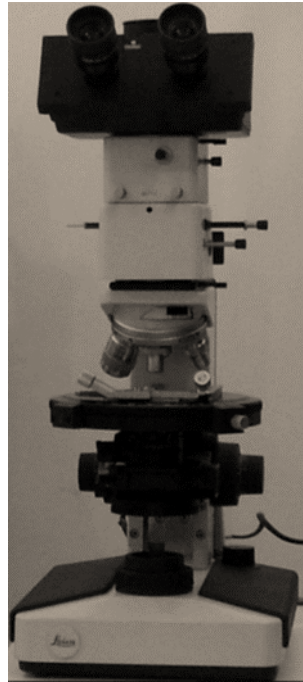


FIGURA 12.7 Microscópio petrográfico do Laboratório de Geologia/UFRGS.

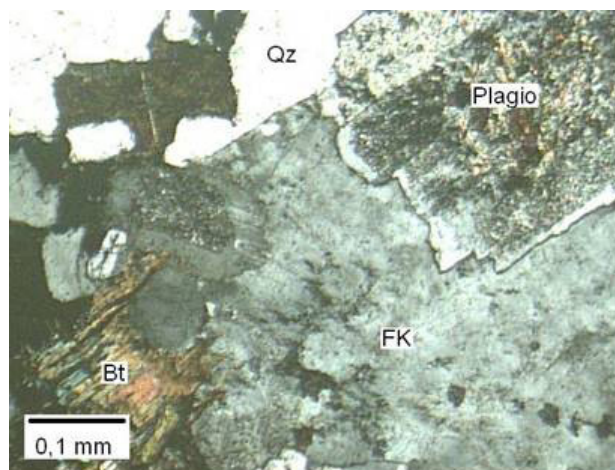


FIGURA 12.8 Fotografia em lâmina petrográfica do granito Pedras Grandes em luz polarizada. Quartzo (Qz), Plagioclásio (Plagio), feldspato potássico (FK) e biotita (Bt).

12.2.5 Picnômetro

Emprega-se o picnômetro (ou densímetro picnômetro) para a determinação da densidade de sólidos e líquidos (Figura 12.9). Para facilitar medidas rápidas, o picnômetro geralmente tem volume fixo de 100 ml e peso de 200 g com tampa, facilitando o cálculo da razão massa/volume. Em uma balança de precisão, obtém-se o valor da densidade da barbotina, de modo direto: densidade = $(\text{massa total em balança} - 200)/100$, em g/cm^3 .

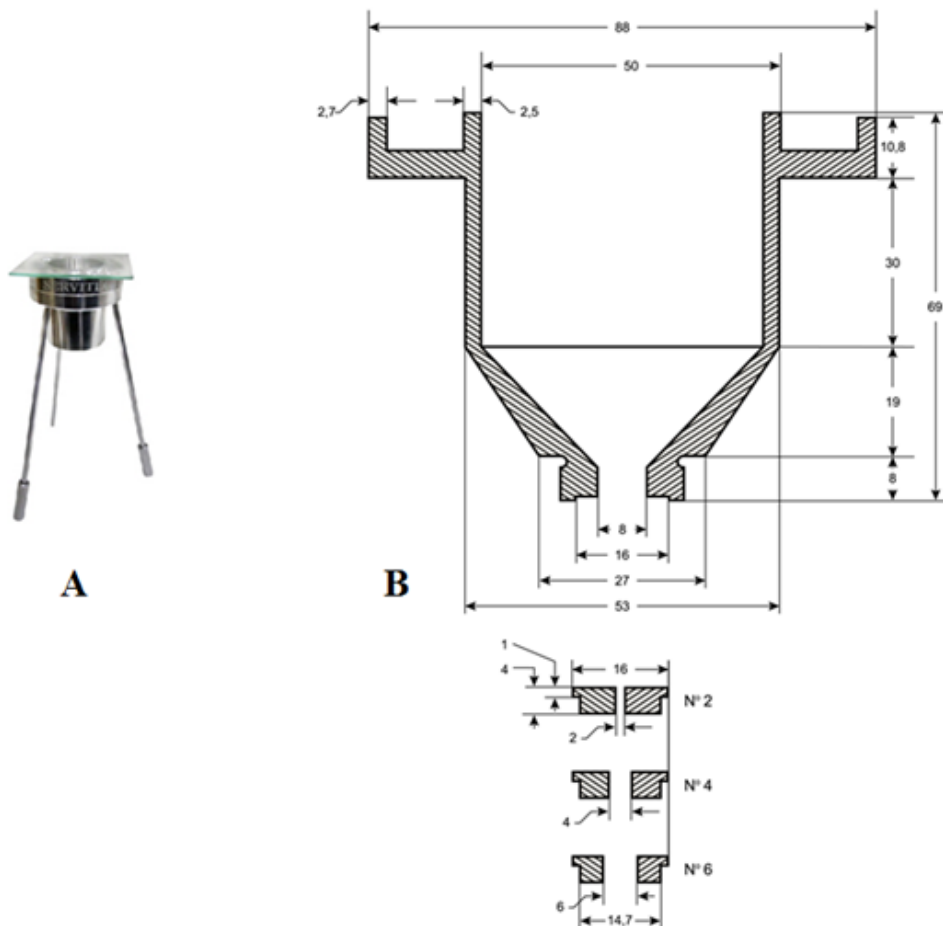


Fonte: Servitech, 2021.

FIGURA 12.9 Picnômetro.

12.2.6 Viscosímetro

Existem diferentes tipos de viscosímetros para a determinação da viscosidade, como o viscosímetro de orifício (copo Ford), de torção (Gallenkamp) e rotativo (Brookfield).



Fonte: Emiliani, 1999.

FIGURA 12.10 Copo Ford. A) Foto do copo Ford n.º 4 da Servitech (2021). B) Desenho esquemático mostrando diferentes diâmetros de orifícios, os quais são relacionados com o número do copo Ford.

A viscosidade é determinada com o emprego do copo Ford (Figura 12.10) medindo-se o tempo de escoamento de um volume predefinido através de um orifício calibrado e intercambiável. O tempo de escoamento para uma suspensão argilosa varia entre 10 e 100s. Para moagem, o intervalo de viscosidade inicial é de 20 a 30s, em copo Ford n.º 4 (Amorós, 2004). O procedimento dessa análise é mostrado no Item 12.5.2.3.

O viscosímetro Brookfield (viscosímetro rotacional, Figura 12.11) é constituído por um elemento rotativo

de forma cilíndrica ou em disco inserido em um recipiente cilíndrico contendo o fluido do qual se deseja medir a viscosidade. É aplicado um torque no elemento rotativo para colocá-lo em movimento. Mede-se então o torque necessário para chegar a uma determinada velocidade de rotação, a qual é relacionada matematicamente à viscosidade do fluido. As equações pertinentes são apresentadas pelos fabricantes (por exemplo, www.brookfieldengineering.com). A faixa de medição típica vai de 5 a 400 000 cP. Normalmente, uma barbotina para fundição de peças cerâmicas apresenta valores de viscosidade entre 400 e 800 cP.



FIGURA 12.11 Viscosímetro da Brookfield.

O viscosímetro de torção, também conhecido como viscosímetro tipo Gallenkamp, faz medições de viscosidade relacionando a dificuldade de rotação de um cilindro imerso na barbotina. Ele é operado manualmente e é composto por um fio de arame com torção vertical, um disco montado em escala graduada e um cilindro suspenso sob a escala graduada (Figura 12.12). O resultado é mostrado em disco com escala graduada (0 a 360°). Durante o teste, o disco é girado em 360 graus e, em seguida, liberado. Barbotinas mais viscosas proporcionam mais resistência à rotação após a liberação do disco (as forças de atrito são maiores).



FIGURA 12.12 Gallenkamp ou viscosímetro de torção.

Determinação da tixotropia: o valor da tixotropia é determinado fazendo uma segunda medida após 1 ou 6 minutos (em que a amostra permanece em uma condição estática) e calculando a diferença em relação à primeira medida (exemplo: 1.^a medida 260° - 2.^a medida 190° = 70° de tixotropia). Os valores típicos dessas medidas são:

1.^a medida: 250° a 300°

Diferença na 2.^a medida (tixotropia após 6 min): 40° a 70°

Dentre os três tipos de equipamentos apresentados, o viscosímetro Brookfield é o mais preciso e o único que mede a viscosidade verdadeira ou real do fluido; os outros dois apresentam uma medida de viscosidade relativa (ver também: Capítulo 10, item 10.6.1).

12.2.7 Filtro-prensa de laboratório (Baroide)

O filtro-prensa de laboratório (Figura 12.13) permite executar uma análise com pressão (~6 bares) nas suspensões de barbotina, determinando as características de filtração (remoção de água, em ml) e a taxa de formação de parede. A aplicação de uma pressão acelera a retirada de água e a formação de uma camada de material, semelhante à formação de parede em um molde de gesso. Um valor típico desse teste é de 5 a 10 mm.



FIGURA 12.13 Filtro-prensa de laboratório ("Baroide").

12.2.8 Plasticímetro de Pfefferkorn

Diferentes métodos podem ser usados para avaliar a plasticidade de uma argila. O método Pfefferkorn é um método indireto que mede os teores de umidade em que uma massa adquire uma determinada deformação plástica.

O corpo de prova é deformado por meio da queda livre de um punção com uma massa de 1192 g de uma altura de 146 mm (Amorós *et al.*, 2004), conforme ilustrado na Figura 12.14A. O coeficiente de plasticidade é dado pela medida de umidade quando o corpo de prova sofre uma deformação de acordo com a razão:

$$\text{Coeficiente de plasticidade} = \text{Altura inicial do corpo de prova (H}_0\text{)} \div \text{Altura final do corpo de prova (H}_f\text{)} \\ = 3,3$$

O ensaio deve ser realizado quatro vezes, secando-se o corpo ao ar livre, de modo que a razão de alturas vai diminuindo. Amorós *et al.* (2004) aconselham que dois dos valores estejam acima de 3,3 e dois estejam abaixo. Representa-se em coordenadas cartesianas o fator de alturas em função da umidade do corpo em %, obtendo-se uma curva cuja interseção do valor de ordenada 3,3 com a abscissa (umidade) dá o fator de plasticidade (Figura 12.14B; argila C é a mais plástica).

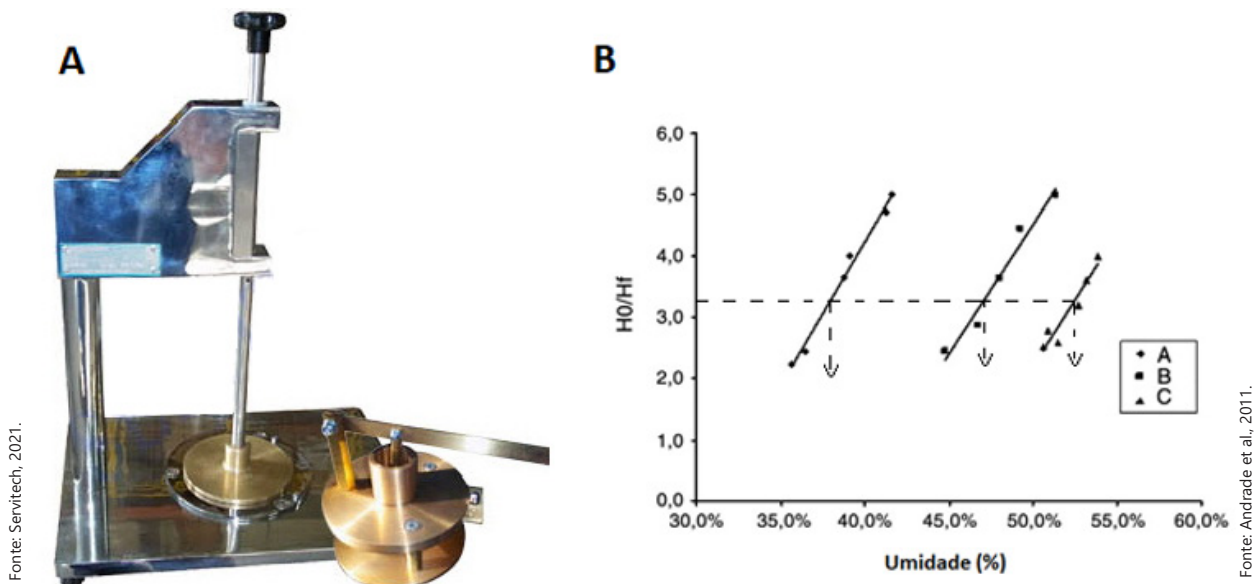


FIGURA 12.14 A) Plasticímetro de Pfefferkorn e molde. B) Resultados para três argilas (A, B e C) pelo método de Pfefferkorn (H₀: altura inicial; H_f: altura final).

Os corpos de prova são preparados utilizando-se o molde apresentado na Figura 12.14A ou manualmente, com 33 mm de diâmetro por 40 mm de altura, em diferentes teores de umidade.

Simplificadamente, pode-se considerar o índice de plasticidade como sendo a umidade em que o corpo possui 30% de sua altura inicial (12,12 mm para o corpo de 40 mm) após a deformação. Quanto maior esse índice de umidade, mais plástica é a argila.

12.2.9 Secagem e queima

A estufa é utilizada para secagem de material e apresenta controle de temperatura até 300°C. Todos os materiais devem ser corretamente identificados, para evitar “possíveis” trocas dentro da estufa. Isso vale também para a queima.

O forno de laboratório mais utilizado para calcinação e queima de material tem temperatura máxima de 1250°C (Figura 12.15), com resistência metálica (Kanthal® – liga de FeCrAl) e isolamento de manta cerâmica. Ele apresenta baixo custo e longa vida, tanto da resistência quanto do isolamento térmico. Resistências de Kanthal® A-1 têm uso até 1400°C com ótima resistência à oxidação, de acordo com o fabricante.

Fornos de maior temperatura (> 1400°C) utilizam elementos de aquecimento de carbeto de silício (SiC), como na Figura 12.16, e requerem cuidados especiais para o aumento da sua vida útil. Preferencialmente, deve-se fazer uma calcinação prévia em ~1000°C das matérias-primas (peças a verde) em fornos de resistência metálica para retirada de vapores (de metais, cloro, flúor, enxofre, etc.) que podem atacar o SiC. Especificamente, a oxidação do carbeto forma uma camada protetora de sílica que impede a posterior oxidação; essa camada é bastante suscetível à corrosão por elementos voláteis das argilas.



Fonte: sanchis, 2021.

FIGURA 12.15 Forno de laboratório com resistência Kanthal®.**FIGURA 12.16** Forno de laboratório com resistência de SiC.

12.2.10 Equipamento para o teste de resistência mecânica à flexão

A resistência mecânica dos corpos de prova cerâmicos é avaliada, principalmente, por meio do ensaio de flexão em equipamentos que medem a carga aplicada com o deslocamento controlado do cabeçote (Figura 12.17), o qual deve ter velocidade de avanço padronizada. Esse ensaio é bastante utilizado em materiais frágeis, como os cerâmicos, pois fornece dados quantitativos do comportamento mecânico desses materiais. A resistência mecânica esperada para faianças e grês variam de 25 a 50 MPa. Uma porcelana esmaltada, por sua vez, após a sinterização, pode alcançar 80 MPa.

**FIGURA 12.17** Máquina Universal para ensaio de flexão.

12.2.11 Materiais, equipamentos e instrumentos auxiliares

- Espátulas e colheres, em aço inox e plástico;
- Formas em alumínio, aço inox e plástico;
- Funis em vidro e plástico;
- Tesoura e tenazes;
- Cadinhos em porcelana;
- Almofariz com pistilo;
- Pisseta;
- Paquímetro;
- Forno micro-ondas;
- Placa de Petri;
- Cronômetro
- Vidro relógio;
- Copo Béquer lisos e graduados;
- Termômetro.

12.3 MÉTODOS DE CONFORMAÇÃO

Os corpos de prova são especialmente preparados para testar determinadas propriedades, como a resistência mecânica, a absorção de água, a porosidade e a retração. Eles podem ser moldados por diferentes técnicas de conformação, mas preferencialmente, uma peça produzida industrialmente deve ter seu corpo de prova representativo confeccionado pelo mesmo método em laboratório. Normalmente, o laboratório adota a técnica de conformação utilizada na indústria, exceto se sua estrutura for insuficiente. A produção industrial pode envolver as três principais técnicas de conformação cerâmica: colagem, prensagem e extrusão. Em escala laboratorial, é mais fácil produzir corpos de prova por prensagem e/ou colagem. Assim, esses métodos são os mais utilizados para avaliar o comportamento das matérias-primas em relação à sua dosagem, granulometria, entre outras, e mesmo para considerar a influência de uma matéria-prima nova na massa, como, por exemplo, na cor de queima. Essencialmente, a conformação de corpos de prova permite o rápido controle das propriedades tecnológicas e o estudo e a avaliação de vários parâmetros da massa. Por outro lado, de tempos em tempos, é necessário se avaliar a qualidade das peças conformadas industrialmente.

12.3.1 Colagem e preparação de barbotina

A colagem de barbotina é um meio muito utilizado para a preparação de corpos de prova e investigação das propriedades tecnológicas. Todavia, além da conformação, é importante a caracterização das propriedades reológicas das suspensões (barbotinas) cerâmicas, tanto das matérias-primas argilosas, quanto da massa cerâmica. A facilidade de defloculação, a estabilização da suspensão e o tempo de formação de parede estão entre suas principais propriedades.

Preparação da barbotina e rotina de análise

Cada matéria-prima, após a correta amostragem, deve ser seca, preparada na granulometria de uso e pesada. No laboratório, na rotina de análises, é normalmente empregada a água deionizada como forma de proteger os equipamentos e de evitar que contaminantes possam interferir na análise; mas, eventualmente, algum teste de consumo de defloculante pode ser realizado com a água de uso industrial.

Para a caracterização reológica das argilas e caulins, eles são misturados, em peso, com 50-55% de água. Para

a caracterização da massa, ela é misturada com 25-30% de água. O conteúdo de sólidos em uma barbotina depende da plasticidade das argilas. Assim, é recomendado (Amorós *et al.*, 2004):

- Argilas (pouco) plásticas: conteúdo de sólidos = 65-75%;
- Argilas moderadamente plásticas: conteúdo de sólidos = 55-65%;
- Argilas muito plásticas: conteúdo de sólidos = 45-55%.

Para testes mais específicos, é muito importante a precisão dessa proporção, utilizando-se o balão de vidro e a balança semianalítica ou o picnômetro (Item 12.2.5), para determinar a densidade. Por exemplo:

- Argilas e caulins: $1,545 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$;
- Barbotina cerâmica: $1,775 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$.

É fundamental a mistura e homogeneização da barbotina. Além disso, antes de cada análise, é muito importante se estipular o tempo de agitação para se padronizar esse procedimento, já que ele interfere na medição das propriedades reológicas. Um tempo de "descanso" ou de envelhecimento (24 ou 48h, por exemplo) também pode ser considerado antes de se concretizarem as medições.

A mistura inicial é realizada em uma misturadora como, por exemplo, a do tipo hélice. Normalmente, faz-se a mistura e dispersão por 30 min (2 a 5 kg das matérias-primas) com pequena adição do defloculante (0,1-0,2% em peso seco). Passa-se por peneira (ABNT de malha 160 ou 200) para avaliação da presença de aglomerados, aumentando-se o tempo de agitação e a quantidade de defloculante. Após, encaminha-se a mistura para o teste reológico.

Na determinação da viscosidade, são retirados 500 ml da misturadora (ou vaso de estocagem) e colocados em um béquer tipo alto (se necessário, corrige-se a densidade). Em seguida, a barbotina é conduzida para a medição da viscosidade no equipamento escolhido (Item 12.2.6).

Para determinar a curva de deflocação (viscosidade em função da quantidade de defloculante), utilizam-se quantidades incrementais de defloculante. No viscosímetro Brookfield, o procedimento é:

- Agitação da barbotina por 1 minuto no agitador de laboratório (200 RPMs) e 1 minuto de repouso. Após, a barbotina é levada para se medir a viscosidade no viscosímetro Brookfield – previamente escolhido o *spindle* (haste) e com taxa de cisalhamento fixa (por exemplo, 20 RPM) – durante 1 minuto. Em seguida, acrescenta-se mais defloculante (~5 gotas ou 0,5ml), agita-se novamente durante 1 minuto, deixa-se repousar por 1 minuto e faz-se nova leitura no viscosímetro. O procedimento é realizado sucessivamente até se atingir a viscosidade mínima.

Na Tabela 12.2, observam-se os parâmetros típicos de caracterização de uma barbotina industrial. A deflocação de uma barbotina é mostrada na Figura 12.18.

TABELA 12.2 Caracterização de uma barbotina industrial para a colagem.

Parâmetro Técnico	
Densidade (g/cm ³)	1,78
Temperatura (°C)	31
Água (%)	25
Viscosidade mínima (cP ou mPa.s)	778
Retido na peneira 325 # (%)	3,09
Tamanho de partícula <10 µm (%)	70
Tamanho de partícula <1 µm (%)	22
Matéria orgânica (%)	1,8
Sulfatos (ppm)	105
Sais solúveis (ppm)	515

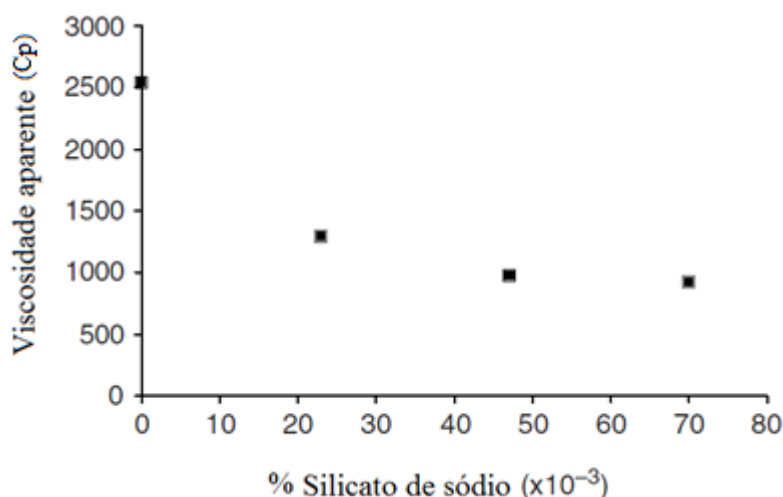


FIGURA 12.18 Teste de defloculação de uma barbotina industrial. Viscosidade aparente em função do teor de defloculante (% da massa seca).

Conformação em molde de gesso

Na conformação de corpos cerâmicos em molde de gesso, a massa líquida (sólidos em suspensão) é vazada no molde que, por capilaridade, absorve a água. Se o molde for novo ou estiver muito seco, ele deve ser umidificado ligeiramente com um pano umedecido. Um mesmo molde é utilizado em média três vezes, devendo, após o uso, ser seco em estufa em temperatura inferior a 45°C. A colagem faz com que o corpo de prova seja consolidado no molde, cuja secagem e retração permitem uma fácil desmoldagem. A Figura 12.19 apresenta um molde utilizado para a fabricação de corpos de prova retangulares.



FIGURA 12.19 Molde de gesso para conformação de corpos de prova cerâmicos a partir de uma barbotina.

12.3.2 Prensagem e preparação do granulado

Esse é o método mais fácil e rápido para conformação de corpos de prova, sendo, conseqüentemente, o mais utilizado para estudar a gresificação, a resistência mecânica e os demais parâmetros de caracterização tecnológica.

Preparação do pó (granulação) para prensagem

A preparação do pó para prensagem consiste na sua granulação (atomização ou aglomeração), a fim de aumentar a granulometria. As matérias-primas finamente moídas têm baixa fluidez, e a porosidade intergranular no preenchimento do estampo de prensagem seria tão baixa que a eficiência de prensagem cairia muito devido à limitada compressibilidade do ar (e a descompressão resultaria num excessivo aumento de volume). Assim, torna-se necessário o aumento do tamanho de partícula, em geral entre 100 e 500 μm (95% > 90 μm). Embora existam equipamentos de atomização, eles são poucos utilizados no laboratório, pois seu custo e sua praticidade são ainda

fatores limitantes a um maior uso.

Na moagem a úmido, é necessário secar completamente a barbotina em bandejas postas em estufa (até 110°C) e desaglomerar com gral e pistilo (ou rapidamente no moinho a seco), passando o material desaglomerado na peneira ABNT 18 de 1 mm de abertura. Na moagem a seco, se o material estiver com alguma umidade, procede-se do mesmo modo anterior. Caso contrário, deve-se apenas passar pela peneira. Alternativamente, pode-se descontar a umidade da massa do valor a ser acrescido da água de granulação. A quantidade de pó escolhida varia de acordo com o número de corpos de prova a serem produzidos.

A granulação é realizada adicionando-se de 5 a 10% de água à massa (a quantidade é conforme o tipo de matéria-prima), e essa água pode ser introduzida por pistola de pulverização, frascos de nebulização (como os utilizados para molhar as plantas) e gotejamento. Após, deve-se passar o material granulado em peneira ABNT 20 (0,841 mm). Em geral é desnecessário, mas, se a fração de finos for significativa, pode-se descartar o passante na peneira ABNT 270 (0,053 mm). O material granulado deve permanecer em um saco fechado ou em recipiente hermético por pelo menos 30 minutos para homogeneizar a umidade. Depois da prensagem, no corpo recém-conformado, avalia-se a densidade e a umidade a verde. Essa é útil para se comparar com a quantidade de água utilizada inicialmente, para possíveis correções.

Conformação por prensagem

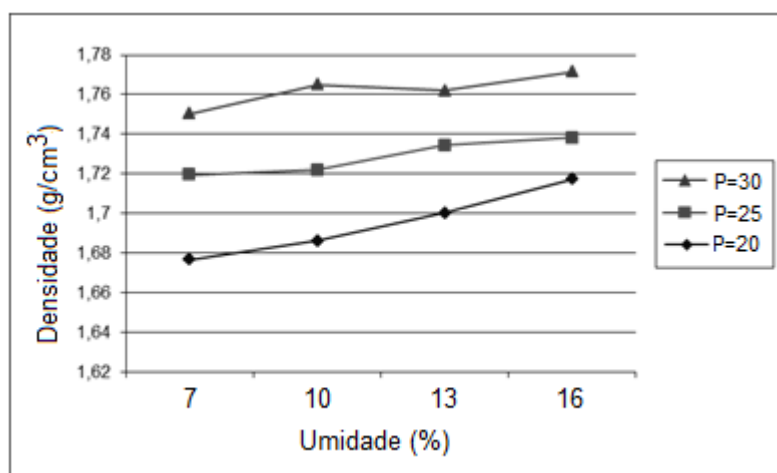
A prensa de laboratório (Figura 12.20) é utilizada para conformação de corpos de prova a partir da massa granulada. Inicialmente, deve-se ajustar a pressão manométrica (equipamento), já que a pressão de compactação depende da plasticidade da massa (ou da matéria-prima), variando-se de 150 a 350 kg/cm² (15 a 35 MPa). É muito importante o preenchimento uniforme do estampo de prensagem, já que os corpos de prova devem ter massas muito próximas (pode-se também pesar a quantidade de massa granulada para a conformação de cada corpo de prova). A prensagem é realizada em pelo menos duas etapas: 1) faz-se uma primeira prensagem de ~2 s e sobe-se o cabeçote para pequena descompressão e saída de ar; 2) finaliza-se a prensagem por mais ~5 s. O cabeçote e a cavidade devem ser lubrificados periodicamente.



FIGURA 12.20 Prensa de laboratório para compactação de matérias-primas e massas cerâmicas.

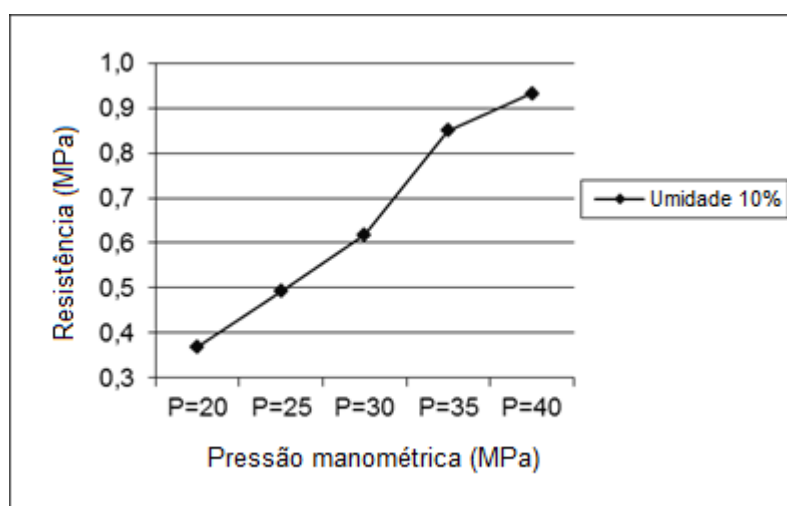
A densidade do corpo de prova prensado deve ser maximizada, principalmente, quando se estuda a resistência mecânica. Para tanto, deve-se variar a umidade e a pressão de compactação. Porém, em maiores pressões, deve-se evitar a formação de laminações (trincas paralelas à direção de prensagem), as quais podem ser identificadas observando-se a seção transversal após a quebra (manualmente) da peça a verde. As Figuras 12.21 e 12.22 mos-

tram o estudo desses fatores em uma formulação triaxial (sem o uso de ligantes). Ressalva-se que quanto maior for a densidade a verde, menor será a temperatura de queima necessária à gresificação, o que normalmente favorece a maximização da resistência final.



Fonte: Bragança, 2002.

FIGURA 12.21 Densidade após prensagem e secagem em relação à umidade adicionada à massa e à pressão de compactação (P: Pressão manométrica em MPa).



Fonte: Bragança, 2002.

FIGURA 12.22 Resistência mecânica à flexão da peça após secagem em relação à pressão manométrica para uma massa com 10% umidade.

12.3.3 Extrusão e preparação da massa plástica

Em geral, as extrusoras de laboratório não reproduzem bem a extrusão industrial, nem os ensaios de plasticidade reproduzem a otimização da massa. Ao mesmo tempo, elas requerem uma quantidade de massa relativamente grande e demandam certo trabalho de limpeza após cada teste. Tudo isso limita seu uso nas cerâmicas de mesa, embora não haja outro meio para estudar as propriedades do "tarugo" e da "bolacha" na conformação plástica. De tal modo, dificilmente se utiliza a extrusão para avaliar a gresificação e as propriedades tecnológicas das peças.

Preparação da massa plástica

Uma massa plástica para a extrusão deve ser preparada com ~20% de água. Isso pode ser obtido acrescen-

tando-se água ao material advindo da moagem a seco ou por meio da mistura de uma parte seca (previamente desaglomerada e peneirada) com outra úmida, ambas advindas da moagem a úmido. Faz-se o ajuste final com um pouco mais de água. A homogeneização pode ser realizada em uma misturadora de massa plástica (tipo rosca dupla, por exemplo) ou por uma ou duas passagens pela extrusora, antes da conformação. Nessa etapa de homogeneização, a umidade pode ser otimizada por meio dos resultados da caracterização da plasticidade (por exemplo, plasticímetro de Pfefferkorn – Item 12.2.8).

Conformação

A extrusora ou maromba de laboratório é utilizada para dar forma e homogeneizar os materiais e deve ter uma câmara de vácuo. Serve para retirar o ar da massa (como microbolhas), o qual é proveniente das etapas anteriores, o que melhora a qualidade da extrusão (Figura 12.23). A máquina deve ser alimentada com o material devidamente tratado no estado plástico.



FIGURA 12.23 Extrusora de laboratório.

12.4 EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE AVANÇADA

Os equipamentos descritos aqui são de custo elevado e, normalmente, só estão presentes em fábricas de grande porte. Como algumas análises não são realizadas rotineiramente, normalmente é mais atrativo para a maioria das empresas fazê-las em laboratórios especializados.

12.4.1 Análise química (fluorescência de raios X – FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) é bastante utilizada em rotinas analíticas rápidas para o controle da qualidade das matérias-primas, da massa e dos produtos queimados, fornecendo uma análise química quantitativa elementar bastante precisa. Os resultados são comumente apresentados na forma de óxidos, mas, o elemento químico, ao ser expresso como óxido, não possui necessariamente relação com esse composto, ou seja, pode compor um óxido, um silicato, um carbonato, etc. Em face disso, é preciso certo grau de experiência para a correta interpretação dos resultados.

A amostra é preparada em *pellets* ou pastilhas, obtidas a partir de uma mistura de 3 g de pó (passante na peneira ABNT 325) e 3 g de ligante (ácido bórico), sendo compactada a 20 MPa de pressão. Muitos laboratórios fazem a análise da pastilha fundida (como um vidro) que é preparada pela mistura da amostra com um fundente. Os equipamentos (Figura 12.24) são caros, e a manutenção e a calibração são igualmente caras. Uma análise precisa exige a utilização de padrões (alguns de custo relativamente alto); no entanto, nem todo laboratório obedece

de modo correto a essa premissa.



FIGURA 12.24 Equipamento de fluorescência de raios X.

É uma técnica analítica multielementar, não destrutiva e é capaz de analisar elementos com número atômico Z maior ou igual a 5 (Dinger, 2005). Portanto, é possível identificar quase todos os elementos químicos, excetuando-se o H, He e Li, além de Be, B, C, N e O, quando presentes em baixa concentração. Isso decorre do fato de elementos com menor massa atômica exigirem uma quantidade de energia maior que a máxima cedida pelo tubo de raios X para a desestabilização do átomo. Assim sendo, devem ser utilizadas outras técnicas analíticas para a determinação deles, como a espectrometria de absorção atômica, a espectrometria de massas, entre outras.

Quando a amostra é irradiada por um feixe de raios X, seus átomos emitem raios X característicos, conhecidos como "fluorescentes", em um comprimento de onda e uma energia específicos a cada elemento. Consequentemente, a análise qualitativa pode ser feita pela investigação desses comprimentos de onda. Como a intensidade dos raios X fluorescente é função da concentração dos elementos, também é possível a quantificação do elemento correspondente em determinado comprimento de onda.

12.4.2 Análise mineralógica (difração de raios X – DRX)

A caracterização mineralógica das amostras é realizada utilizando o difratômetro de raios X (Figura 12.25). As fases cristalinas são identificadas por meio da análise dos ângulos de difração, com o auxílio de um software fornecido pelo fabricante do equipamento, comparando-se o diagrama da amostra com o dos materiais de referência catalogados. A correta interpretação do difratograma requer certo grau de conhecimento da amostra, como a composição química e, se possível, sua origem geológica. Outras técnicas analíticas são muito úteis no auxílio à correta identificação das fases, como a microscopia ótica, descrita anteriormente, e análises térmicas – análise termogravimétrica, análise térmica diferencial e análise calorimétrica exploratória diferencial. Um exemplo de análise por DRX é dado na Figura 12.26A.



FIGURA 12.25 Equipamento de difração de raios X.

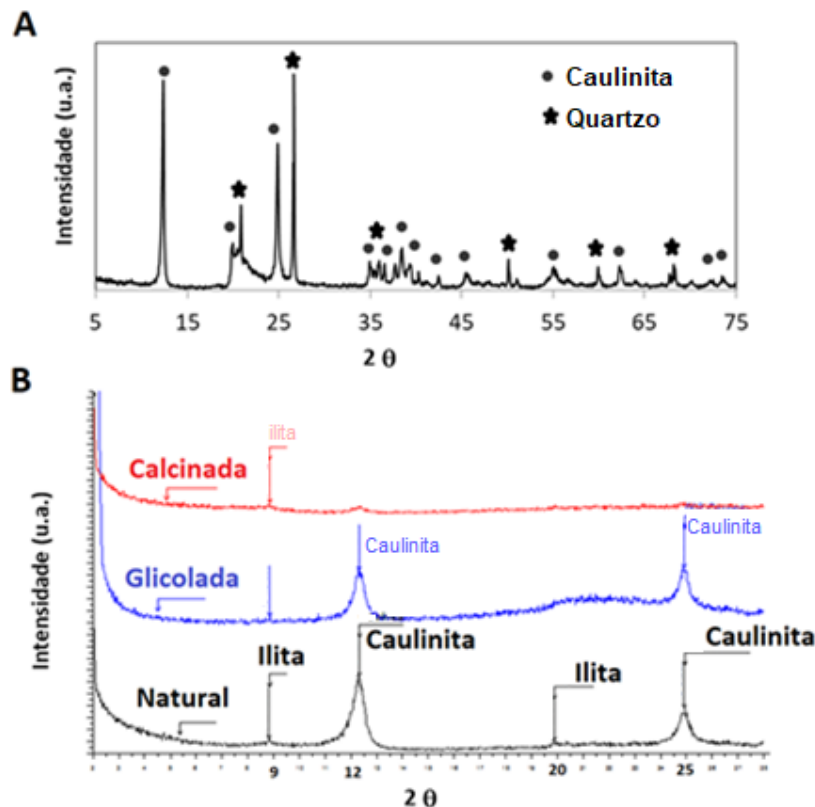


FIGURA 12.26 A) Análise mineralógica da Argila São Simão (< 45µm). B) Gráficos obtidos por DRX para um caulim.

Há alguns anos, vem se tornando mais comum a quantificação das fases, além da análise qualitativa. Uma aproximação do percentual de fases é obtida por meio de análises semiquantitativas. Não obstante, uma análise quantitativa precisa é feita por poucos laboratórios, utilizando a técnica de Rietveldt, sendo os ensaios demorados e onerosos. Felizmente, isso começa a mudar e, cada vez mais, novos laboratórios começam a se especializar nessa técnica.

O ensaio de DRX consiste em fazer incidir um feixe de raios X, previamente colimado e de comprimento de onda conhecido, sobre uma fina camada do pó, a qual gira no centro do goniômetro (esse orienta o cristal no porta-amostras para que os raios X incidam sobre todos os planos da célula unitária). Como consequência, o feixe de raios X se difrata e reflete com ângulos que são característicos do retículo cristalino, gerando o difratograma correspondente (Barba et al., 2002).

Para uma análise de fácil identificação, a amostra é moída até sua completa passagem em peneira ABNT 325, seca em estufa, compactada em um suporte de alumínio e inserida no centro do difratômetro. Entretanto, na iden-

tificação de argilominerais a metodologia de análise é mais trabalhosa e demorada.

Como guia geral, apresenta-se, a seguir, os parâmetros utilizados no Laboratório de Difractometria de raios X da Faculdade de Geologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A identificação mineralógica é realizada no difratômetro com goniômetro θ - θ . A radiação é $K\alpha$ em tubo de cobre nas condições de 40 kV e 25 mA. A velocidade e o intervalo de varredura do goniômetro para cada tipo de análise são os seguintes:

- Amostra do pó: 2 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $72^\circ 2\theta$;
- Amostra orientada natural: 2 segundos para $0,02^\circ$ de degrau do goniômetro de 2° a $28^\circ 2\theta$.

Metodologia para preparação das amostras para DRX

O procedimento para a preparação das amostras na forma de pó é descrito, de acordo com Oliveira (2017): na chamada "Identificação total da amostra (em pó)" é utilizado aproximadamente 10 g do material pulverizado ou desagregado, o qual é depositado em um sulco em uma lâmina de vidro, preservando a desorientação das partículas, de modo que todos os minerais ou estruturas cristalinas possam ser analisados. Os minerais identificados são comparados com padrões de um banco de dados e indicados/referenciados sobre o pico mais importante de diagnóstico do mineral (Figura 12.26A). As análises são interpretadas por meio de um software (por exemplo, Diffracplus). O método dificilmente identifica as estruturas cristalinas que ocorram em quantidades inferiores a 2% na amostra analisada.

A metodologia para identificação/diferenciação de argilominerais ("amostra orientada natural") é laboriosa. Inicia-se com a preparação das amostras e separação da fração $< 4 \mu\text{m}$:

- Quarteamento da amostra;
- Desagregação em gral de porcelana;
- Desagregação por agitação durante 14 horas em agitador orbital;
- Desagregação por ultrassom de ponteira durante 5 minutos com amostra em solução;
- Estabiliza-se a temperatura da solução para controlar a viscosidade do fluido;
- Calcula-se o tempo de decantação respectivo de cada fração, de acordo com a planilha eletrônica baseada na Lei de Stokes. O processo de decantação normal é utilizado para separar da amostra a fração $< 4 \mu\text{m}$. O tempo estipulado para a separação dessa fração é de 1h 22min em função da temperatura da solução e viscosidade segundo a Lei de Stokes;
- Com a fração granulométrica separada, fazem-se lâminas especiais para análise por DRX.

Após o processo descrito acima, tem-se a fração $< 4 \mu\text{m}$ orientada, privilegiando as faces 001 para a identificação dos argilominerais. Por esse motivo, chama-se "amostra orientada natural".

Em um segundo momento, a amostra orientada natural é saturada com etileno glicol para verificar a existência ou não de argilominerais expansivos. Ela é borrifada com etileno glicol, sendo o excesso retirado com papel absorvente. Agora, a amostra é denominada "glicolada".

Outra fração da amostra orientada natural é aquecida a 550°C durante duas horas, para avaliar a presença de argilominerais que perdem a água de ligação nessas condições (colapso da estrutura cristalina), como os argilominerais do grupo das caulinitas. Chama-se de amostra "calcificada". O DRX não identifica nenhum pico correspondente à caulinita (essa se transforma em metacaulinita, que é amorfa), o que também facilita a identificação de outros argilominerais.

A Figura 12.26B apresenta os difratogramas conforme a descrição acima.

12.4.3 Análise granulométrica

O equipamento mais utilizado para análise de granulometria é o difratômetro a laser (Figura 12.27), que mede a distribuição do tamanho das partículas avaliando a variação angular na intensidade da luz espalhada à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra. Partículas grandes dispersam a luz em pe-

quenos ângulos em relação ao feixe de laser, e partículas pequenas dispersam a luz em ângulos grandes. Os dados sobre a intensidade da dispersão angular são analisados para calcular o tamanho das partículas responsáveis por criar o padrão de dispersão, com base na teoria de difusão da luz de Mie ou de Fraunhofer. O tamanho das partículas é indicado como o diâmetro de uma esfera de volume equivalente. As peculiaridades dessa técnica analítica podem levar a determinadas tendências na identificação de uma amostra. Assim, em alguns casos em que a precisão é prerrogativa, pode-se utilizar outras técnicas (ou a combinação de mais de uma técnica) que utilizem outros princípios físicos, comparando-se os resultados (Dinger, 2005). São exemplos de outras técnicas: a medição por sedimentação, por resistência elétrica e por correlação de fótons. Essa última é a mais precisa para medição em tamanho coloidal (1 nm a 6 μm).

A distribuição de tamanho de partículas é fornecida pelo software do equipamento, como na Figura 12.28, ou na forma numérica:

- 10% das partículas abaixo de: 0,96 μm ;
- 50% das partículas abaixo de: 4,43 μm ;
- 90% das partículas abaixo de: 18,82 μm ;
- Diâmetro médio: 7,29 μm .

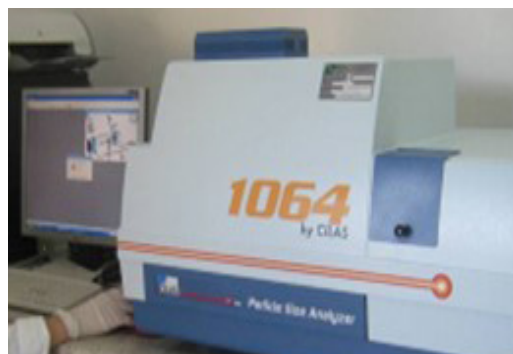


FIGURA 12.27 Analisador de tamanho de partícula por difração a laser.

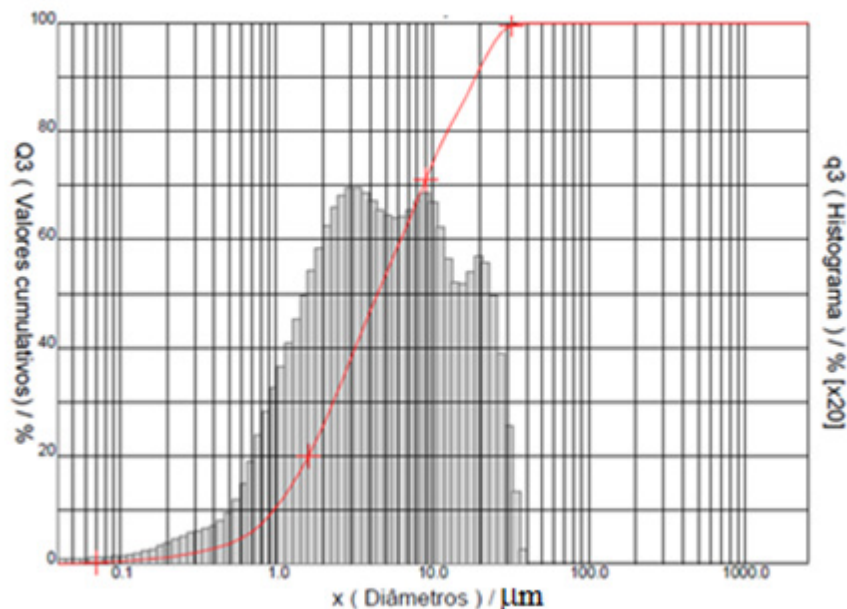


FIGURA 12.28 Análise granulométrica da argila São Simão.

12.4.4 Dilatômetro

O dilatômetro (Figura 12.29) é um aparelho que permite medir a expansão e a contração linear dos materiais em função da temperatura, submetendo-os a um programa controlado de aquecimento e resfriamento. A análise dilatométrica pode ser feita em uma peça após a secagem (não queimada), mostrando o comportamento completo das variações dimensionais em decorrência das transformações minerais e da sinterização, sendo denominada "medida dilatométrica" ou "análise irreversível". Quando a medição das mudanças dimensionais é realizada em uma peça queimada, ela informa o coeficiente de expansão térmica linear e é conhecida como "análise reversível" (a histerese entre aquecimento e resfriamento deve ser mínima). As amostras podem ser preparadas a partir do corte de uma peça ou pela compactação dos pós por prensagem no formato desejado. As dimensões são de aproximadamente 2,5 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro (Dinger, 2005).



FIGURA 12.29 Dilatômetro linear da Netzsch.

O ensaio reversível é bastante utilizado para fornecer o valor do coeficiente de expansão térmica linear (α) num intervalo específico de temperatura. É imprescindível para a determinação do acordo massa/esmalte (ver Capítulo 7), já que fornece a temperatura de transição vítrea, a temperatura de amolecimento e a temperatura de acoplamento do esmalte.

O coeficiente de expansão térmica linear (α_l) é a variação do comprimento do corpo de prova em função da temperatura e pode ser expresso pela Equação 12.2:

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0) \quad (12.2)$$

Onde,

l_f e l_0 representam, respectivamente, os comprimentos final e inicial para uma variação de temperatura ($T_f - T_0$).

As propriedades dimensionais do corpo cerâmico são muito importantes no estudo da resistência ao choque térmico. Quanto maior o coeficiente de expansão térmica linear, maior serão as tensões térmicas. Além disso, o ajuste do ciclo de queima de um forno deve considerar as mudanças dimensionais que o material sofre durante o aquecimento e o resfriamento, em particular, as transformações polimórficas, como no caso das transições cristalinas da sílica.

12.4.5 Análise da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (Figura 12.30) fornece imagens com uma ampliação (magnitude) muito maior que o microscópio ótico e apresenta um fino ajuste do brilho, do contraste e do foco, o que se traduz em uma resolução muito melhor das imagens. Diversos exemplos de microestruturas são apresentados no Capítulo 6.

Em geral, o MEV é operado com um equipamento para a microanálise elementar – espectroscopia de energia dispersiva ou espectroscopia de energia dispersiva de raio X, mais conhecidos pelas siglas originárias da definição em língua inglesa, EDS ou EDX, respectivamente. Esse equipamento auxiliar permite a detecção da emissão de elétrons secundários (energia de 5 a 50 eV) ou de elétrons retroespalhados (energias superiores a 50 eV), resultantes da interação do feixe de elétrons com a amostra. A energia emitida na forma de raios X é característica de cada elemento químico, conseqüentemente, sua detecção é empregada junto ao MEV, pois é muito útil para a identificação das diversas fases, dos grãos e das impurezas presentes na microestrutura.

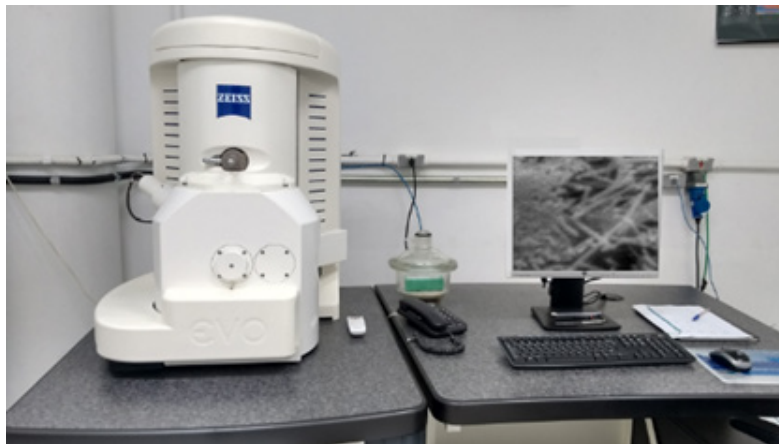


FIGURA 12.30 Microscópio eletrônico de varredura.

12.4.5.1 Preparação das amostras para análise microestrutural (ceramografia)

O objetivo da ceramografia é a preparação da superfície para revelar a verdadeira microestrutura da peça. Uma preparação incompleta leva a informações falsas.

A forma mais correta de preparação ceramográfica é a utilização de um método sistemático (mesma sequência de passos) e reproduzível (mesmos resultados com o mesmo material). Os requisitos são:

- A amostra deve ser representativa;
- Todos os elementos estruturais devem ser conservados;
- A superfície da amostra deve ser plana, sem arranhões, trincas, partículas fragmentadas, protuberâncias, etc.;
- Nenhum material estranho (provenientes das lixas) deve estar introduzido na superfície da amostra;

A área analisada de uma peça (ou corpo de prova) pode corresponder à superfície (Figura 12.31A) ou à seção transversal (Figura 12.31B). Portanto, deve-se avaliar a microestrutura na direção longitudinal e transversal. Por exemplo, amostras sinterizadas podem exibir diferenças quanto à porosidade entre o centro e a superfície e até mesmo em relação à morfologia das fases presentes.

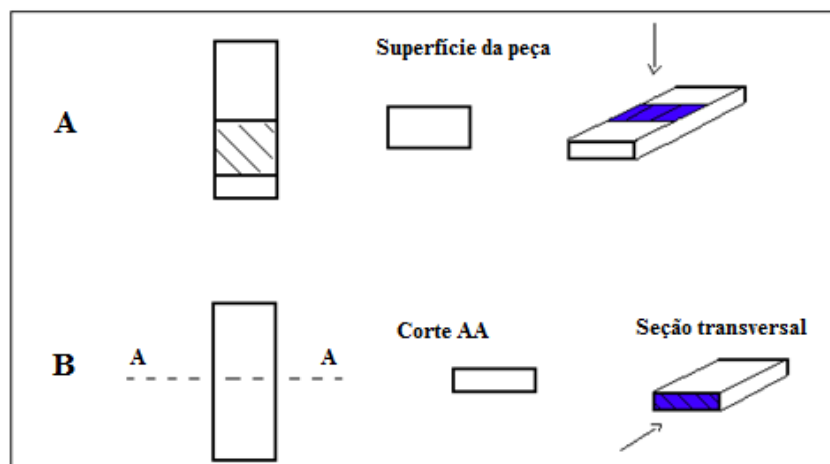


FIGURA 12.31 Área analisada em uma peça. A) superfície; B) seção transversal.

Na preparação da amostra, os seguintes passos são seguidos:

- Seleção da amostra e do ponto de análise;
- Corte e limpeza;
- Montagem, impregnação e lixamento;
- Polimento, seguido ou não de ataque químico.

Seccionamento

Corte: serra circular com disco diamantado.

Considerações. Nunca fazer o corte a seco ou partir o material. Deve-se sempre utilizar um líquido refrigerante ou lubrificante, como a água, as soluções aquosas, as emulsões ou o óleo mineral de baixa viscosidade. Após o corte, a amostra deve ser limpa (opcionalmente em banho ultrassônico) e seca (soprador de ar quente ou estufa).

Montagem e Impregnação

A montagem ou encapsulamento das amostras facilita o manuseio durante o polimento. As amostras muito fracas devem ser impregnadas com resina (essa é, posteriormente, removida termicamente a $\sim 300^{\circ}\text{C}$).

Materiais com até 5% de porosidade não precisam de impregnação, mas materiais com 5 a 15% de porosidade devem ser impregnados com resina epóxi. Acima de 15% de porosidade, eles devem ser impregnados de maneira bastante efetiva.

Processo de impregnação: nas amostras limpas e secas são aplicadas algumas gotas da resina na superfície. A amostra é colocada em um equipamento para impregnação e o ciclo pode ser repetido com a aeração e a exaustão.

Polimento

Nessa etapa, os danos e os defeitos de superfície gerados na preparação anterior da amostra devem ser eliminados. Amostras com a superfície muito irregular podem ser inicialmente aplainadas usando o esmeril. Em seguida, são lixadas com lixas de grana em ordem crescente, ou seja, o diâmetro de partícula do abrasivo vai diminuindo (maior número de partículas por cm^2). Dependendo da necessidade, pode-se utilizar de 4 a 8 lixas (da lixa 100 a 1200) em uma politriz, apresentada na Figura 12.32. O estado da superfície é observado após cada lixagem no microscópio ou na lupa, sendo considerado "bom" quando desaparecem as marcas (linhas) da lixagem. O polimento final é realizado em politriz com manta e suspensão de alumina (diâmetro $< 0,25 \mu\text{m}$) em água.

De acordo com Ellsner (1999), tem-se:

- Polimento inicial ou lixamento (*grinding*): tem o propósito de remover rapidamente o material da superfície e aplanar a superfície. O abrasivo é fixo no suporte (lixa). Ao final da etapa, a amostra apresenta

ranhuras uniformemente distribuídas;

- Polimento intermediário (*lapping*): o abrasivo apresenta partículas capazes de tamborilar. Remove menos material da amostra que a etapa inicial. A superfície fica fosca;
- Polimento misto (*materialographic lapping*): usa-se um disco composto, de modo que as funções anteriores são realizadas simultaneamente;
- Polimento final (*polishing*): é realizado por meio de uma manta ou tela (*cloth*) e uma suspensão. A intensidade do polimento vai variar com a natureza e o tamanho de partícula, com a concentração e o tipo de lubrificante usado. As partículas do abrasivo movem-se para cima e para baixo na tela. Utilizam-se pastas de alumina, de carbetto de silício e diamantadas. O tamanho de partícula em geral pode seguir a sequência 9, 6, 3, 1 e 0,25 μm ;
- Pós-polimento: utiliza-se alumina em uma solução aquosa (diâmetro de partícula = 0,05 μm).
-



FIGURA 12.32 Politriz.

Seguindo uma preparação cuidadosa, é possível observar na amostra, na superfície e na área de seção transversal, o recobrimento pela fase vítrea, a presença de trincas e bolhas, a morfologia da porosidade, etc. Defeitos do esmalte e do acoplamento entre corpo e esmalte são igualmente possíveis de serem notados.

Ataque químico da amostra

Conforme o objetivo da análise, a amostra pode ser submetida ao ataque por ácido fluorídrico (HF com diluição a 10%) após o polimento final (cuidado! HF é corrosivo e tóxico, observar as normas de segurança). Assim, parte da fase vítrea reage com o ácido e é dissolvida, eliminando, principalmente, a camada superficial e revelando com nitidez as fases cristalinas (quartzo e mulita) que têm maior resistência ao ácido. O tempo de reação é controlado para impedir a remoção das fases cristalinas. A utilização de ácido fluorídrico 10% durante 10 a 60 segundos dá bons resultados (observe sempre as normas de segurança de laboratório, ao se trabalhar com ácidos). Logo após, a amostra é lavada em água, repetidamente, e seca em estufa.

Metalização

Para a análise em MEV, as amostras são metalizadas com ouro ou carbono, o que é necessário para aumentar sua condutividade elétrica e, por conseguinte, melhorar a resolução da imagem. No entanto, é possível obter boas imagens sem a metalização, dependendo do tipo de microscópio (por exemplo, o MEV de bancada da Hitachi).

Análise da quantidade de fases em uma imagem

A quantidade de fases e a porosidade podem ser medidas por meio da marcação de pontos (por exemplo, 50 pontos) realizada em uma fotomicrografia. Essa análise se baseia no fato de que a probabilidade de qualquer ponto tomado ao acaso caia em uma fase é igual à porcentagem volumétrica dessa fase no material (Van Vlack, 1973).

Análise petrográfica

A preparação das lâminas para análise petrográfica difere um pouco do procedimento para a investigação no MEV. Inicialmente, é feito o corte da rocha com um disco diamantado, a amostra é intensamente polida até adquirir uma espessura de aproximadamente 30 µm e, então, é colada em um substrato de vidro para sua análise.

12.5 O CONTROLE TECNOLÓGICO DOS MATERIAIS EM LABORATÓRIO E OS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE

12.5.1 Controle de laboratório

Considerando os diferentes tipos de matérias-primas, de processos de fabricação e de produtos (faiança, grês, porcelana, etc.), recomenda-se um conjunto de parâmetros que devem ser rigorosamente controlados pelo laboratório.

A seguir serão apresentados os parâmetros tradicionalmente controlados em um laboratório cerâmico. Os parâmetros de controle podem variar bastante em função do tipo de produto cerâmico a ser desenvolvido, mas também em função das peculiaridades de cada empresa.

O processo de controle numa indústria cerâmica tem início com os ensaios para liberação (aprovação) das matérias-primas e continua ao longo de toda a cadeia produtiva: moagem, mistura e preparação da batelada, conformação, secagem, queima, esmaltação e decoração. Para facilitar os ensaios de controle, muitas vezes são produzidos corpos de prova com geometria apropriada para a aplicação dos ensaios de caracterização.

A caracterização das massas cerâmicas é realizada por meio de ensaios normatizados que orientam os procedimentos laboratoriais. Amostras ou corpos de prova podem ser caracterizados a verde, referente ao material logo após a conformação, após a secagem (de 50 a 110°C em estufa) e após a queima (a temperatura de queima varia em função características que definem o produto final).

12.5.1.1 Parâmetros analíticos no controle das matérias-primas

O controle de qualidade e liberação das matérias-primas deve ser efetuado pelo laboratório logo após o recebimento, de forma que sempre exista um tempo hábil para a tomada de decisões (em casos extremos a matéria-prima pode ser rejeitada).

O controle de qualidade das matérias-primas envolve uma série de testes, conforme sua descrição na Tabela 12.3.

TABELA 12.3 Parâmetros tradicionalmente adotados no controle das matérias-primas. RP: Resíduo em peneira; TU: Teor de umidade; AQ: Aspecto de queima; RM: Resistência mecânica a seco (110 °C); CQ: Composição química; DG: Distribuição Granulométrica; DA: Densidade aparente; PF: Perda ao fogo.

Matéria-Prima	PARÂMETROS						
	RP	TU	AQ	RM	CQ	DG	PF
Alumina	x		x		x		
Argilas	x	x	x	x	x	x	x
Calcita	x		x		x		x
Caulim	x	x	x	x	x	x	x
Dolomita	x		x		x		x
Feldspato	x		x		x		
Óxido de zinco	x		x		x		
Quartzo	x		x		x		
Wollastonita	x	x	x		x		
Talco	x	x	x		x		x
Chamote	x				x		

12.5.1.2 Parâmetros analíticos no controle das barbotinas, dos esmaltes e da massa de produção

O controle de qualidade e liberação das barbotinas, dos esmaltes e das massas de produção (massa atomizada e massa plástica) deve ser efetuado pelo laboratório previamente à entrada em produção, de forma que haja tempo para intervenções, caso necessário. A Tabela 12.4 apresenta os parâmetros tradicionalmente controlados para cada uma das etapas de produção.

TABELA 12.4 Parâmetros no controle das barbotinas. DA: Densidade aparente; TU: Teor de umidade; V: Viscosidade (Copo Ford, Brookfield e viscosímetro de torção); RP: Resíduo em peneira; DG: Distribuição granulométrica; AQ: Aspecto de queima; IF: Índice de fluidez; RM: Resistência mecânica (cru, seco e queimado); RQ: Retração de queima; AA: Absorção de água; PF: Perda ao fogo; α : Coeficiente de dilatação linear.

Produto do processo	PARÂMETROS											
	DA	TU	V	RP	DG	AQ	IF	RM	RQ	AA	PF	α
Barbotina	x		x	x	x	x		x	x	x	x	x
Esmalte	x		x	x	x	x						x
Massa atomizada	x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x
Massa plástica		x				x		x	x	x	x	x

12.5.2 Procedimentos e análises

Para todos os testes, é sempre recomendável fazer a análise em duas ou três vias.

12.5.2.1 Determinação do teor de umidade (TU)

Muitos laboratórios utilizam o Analisador de Umidade por Infravermelho para determinar a umidade de forma rápida, precisa e automática. Esse equipamento fornece o resultado entre 5 a 10 minutos e utiliza de 2 a 5 g de amostra, apresentando o resultado diretamente no visor, sem a necessidade de nenhum cálculo. No entanto, como

o procedimento tradicional (estufa e balança) é simples, muitas empresas adotam esse método para a determinação da umidade. O procedimento desse ensaio é aplicável a qualquer matéria-prima cerâmica.

Material e equipamento

- Recipiente (forma de inox ou de porcelana);
- Estufa de secagem ou forno micro-ondas;
- Balança eletrônica com precisão de $\pm 0,01$ g.

Procedimento

Da amostra representativa ou da amostra composta, retiram-se 100 g de material devidamente esmiuçado até os grãos atingirem tamanho máximo de 1 mm e coloca-se na forma, que deve estar completamente seca. A seguir, introduz-se a forma na estufa para secagem na temperatura de 110°C. Atualmente, em face da rapidez do resultado, emprega-se cada vez mais o forno de micro-ondas. O tempo demandado para secagem varia muito em função do teor de umidade do material, contudo, a experiência tem mostrado que ao utilizar a estufa, o tempo mínimo é de 1 hora. Já no forno micro-ondas, o tempo máximo é de 15 minutos.

Concluída a secagem, retira-se a forma e pesa-se novamente. O resultado pode ser expresso em base seca ou em base úmida em termos percentuais e com precisão de 1 decimal. O resultado é obtido diretamente na balança e é embasado pelas Equações 12.3 e 12.4:

$$TU_s = \left[\frac{mu - ms}{ms} \right] * 100 \quad (12.3)$$

$$TU_u = \left[\frac{mu - ms}{mu} \right] * 100 \quad (12.4)$$

Onde,

TU_s : teor de umidade base seca, [%]

TU_u : teor de umidade base úmida, [%]

mu: massa de sólido úmido, [g]

ms: massa de sólido seco, [g]

12.5.2.2 Determinação da densidade aparente (D_{ap})

A determinação da densidade aparente de sólidos ou de líquidos tem como base a relação massa/volume, podendo-se utilizar o picnômetro para esse propósito. Para sólidos grosseiros é recomendado a técnica do picnômetro líquido. Para pós muito finos, menores que 10 μm , recomenda-se a análise no picnômetro a gás He em um laboratório de análises.

Procedimento para sólidos

Material e equipamento:

- Picnômetro 100 ml;
- Proveta de vidro ou plástico de 100 ml;
- Balança eletrônica com precisão de $\pm 0,01$ g;

Em uma proveta de 100 ml, seca e previamente pesada, introduz-se o pó ou o granulado (fino) e pesa-se (Equação 12.5).

$$D_{ap} = \frac{m}{V} \quad (12.5)$$

Onde,

D_{ap} : densidade aparente, [g/cm³]

m : massa do sólido, [g]

V : volume [cm³]; constante e igual a 100 cm³, de acordo com a proveta adotada.

No procedimento de rotina, deve-se cuidar para não vibrar a proveta ao introduzir o pó, caso contrário, os resultados mostrarão diferenças pronunciadas devido ao adensamento.

Procedimento para sólidos grosseiros

Para pós granulados ou grosseiros deve-se utilizar a técnica do picnômetro líquido, conforme descrito em Reed (1995). Primeiramente, pesa-se um balão volumétrico vazio (P_0) e, depois, o balão com uma pequena quantidade de pó (P_1). O balão com a mesma quantidade de pó é preenchido com líquido (P_2) e, após, esvaziando o balão e limpando-o, determina-se também o peso do balão preenchido com o líquido (P_3). Pode ser utilizado algum tensoativo para aumentar a molhagem do pó e eliminar bolhas de ar, o que é importante para aumentar a precisão da análise. O líquido pode ser água ou, se necessário (pós que reagem com a água), pode ser utilizado um líquido de baixa pressão de vapor como querosene. O cálculo é dado pela Equação 12.6.

$$D_{ap} = \left[\frac{P_1 - P_0}{(P_3 - P_0) - (P_2 - P_1)} \right] (D_L - D_A) \quad (12.6)$$

Onde,

D_{ap} : densidade média aparente de partícula, [g/cm³]

P_0 : peso do balão volumétrico vazio, [g]

P_1 : peso do balão volumétrico com pó ou granulado, [g]

P_2 : peso do balão volumétrico com pó ou granulado e cheio de líquido, [g]

P_3 : peso do balão volumétrico cheio de líquido, [g]

D_L : Densidade do líquido na temperatura ambiente, [g/cm³]

D_A : Densidade do ar na temperatura ambiente, [g/cm³]

Procedimento para cálculo da densidade de Arquimedes

Para uma partícula grande, uma peça ou uma esfera de moagem, maiores que 1 cm³, pode ser utilizado o método de Arquimedes para medição da densidade de monólitos. A densidade é dada pela Equação 12.7:

$$D_{ap} = D_L \left[\frac{M_s}{M_s - M_{si}} \right] \quad (12.7)$$

D_{ap} : densidade aparente de partícula, [g/cm³]

D_L : Densidade do líquido na temperatura ambiente, [g/cm³]

M_s : massa do sólido, [g]

M_{si} : massa do sólido imerso, [g]

Para calcular a massa de sólido imerso (M_{si}), utiliza-se um béquer contendo um líquido, como água destilada (densidade da água a 25°C é 0,99707 g/cm³), que é colocado sobre uma balança, pesando-se o conjunto (P_1). O sólido suspenso por um fio e imerso totalmente no líquido, sem encostar nas paredes ou no fundo do recipiente, causa um aumento no valor da massa do conjunto (P_2). A massa do sólido imerso é dada por: $M_{si} = P_2 - P_1$. Alternativamente, pode-se fazer a tara do conjunto e, após, pesar a M_{si} .

Para corpos porosos, corriqueiramente, no laboratório, calcula-se a densidade aparente de uma peça quebrada (normalmente após o ensaio de flexão), considerando a densidade da água como 1 (Equação 12.8):

$$D_{ap} = \left[\frac{P_s}{P_u - P_i} \right] \quad (12.8)$$

Dap: densidade aparente de uma peça, [g/cm³]

Ps: massa do sólido seco, [g]

Pu: massa do sólido úmido (após secar levemente a superfície com um papel jornal), [g]

Pi: massa do sólido imerso (após a tara do conjunto base), [g]

Em um corpo de prova prismático ou cilíndrico, o volume pode ser calculado medindo-se as dimensões do corpo por um paquímetro. Neste caso, a densidade é calculada diretamente pela razão massa por volume. Preferencialmente, faz-se várias medições, em diferentes pontos do corpo, para melhorar a precisão dos resultados, mas normalmente a precisão é menor do que a do ensaio de Arquimedes.

Procedimento para líquidos

Embora possa ser utilizada uma proveta de 100 cm³ e proceder de modo similar aos sólidos, a utilização do picnômetro permite maior rapidez e precisão dos resultados.

O peso e o volume do picnômetro são constantes, por exemplo, 200 g e 100 cm³. Uma vez por mês esses valores devem ser conferidos e deve-se procurar usar sempre o mesmo picnômetro nos procedimentos de rotina.

No picnômetro limpo e seco, verte-se o líquido a controlar, tampa-se firmemente para que o excesso de líquido saia pelo orifício central da tampa, e com o indicador obstruindo a saída, limpa-se o recipiente sob água corrente. Seca-se cuidadosamente e pesa-se. Se a relação entre o peso e o volume do picnômetro for igual a 1, a balança oferece resultado direto da densidade aparente, caso contrário, calcula-se através da Equação 12.9:

$$D_{ap} = \frac{(m_c - m_v)}{V} \quad (12.9)$$

Onde,

D_{ap}: densidade aparente, [g/cm³]

m_c: massa do picnômetro cheio, [g]

m_v: massa do picnômetro vazio, [g]

V: volume do picnômetro, [cm³]

12.5.2.3 Determinação da viscosidade

O processo expedito e usualmente empregado no laboratório cerâmico para controle da viscosidade de suspensões de esmaltes e de barbotinas utiliza o copo Ford (viscosímetro de orifício) cujo procedimento será explicado a seguir. Para maior precisão nos resultados, emprega-se o viscosímetro Brookfield (ver Item 12.3.1 Colagem e preparação de barbotina) ou de Torção (ver Item 12.2.6 Viscosímetro – Determinação da tixotropia). O copo Ford apresenta uma medida relativa, ou melhor, um índice de viscosidade e não guarda relação com uma verdadeira medição desse parâmetro, como no viscosímetro Brookfield (Moreno, 2005).

Material e equipamento:

- Viscosímetro copo Ford com saída n.º 4;
- Copo Béquer de 200 ml;
- Cronômetro.

Procedimento:

Agita-se por 10 minutos a suspensão a ensaiar. O viscosímetro limpo e seco é posicionado e nivelado sobre o copo Béquer que recolherá a suspensão que escoará pelo orifício do copo Ford. Com um dedo tapa-se o orifício do copo Ford que será cheio com a suspensão até transbordar e cair no sulco ao redor da borda superior. A seguir, simultaneamente, aciona-se o cronômetro e retira-se o dedo do orifício, deixando fluir livremente a suspensão até a completa paralisação, quando então trava-se o cronômetro para se fazer a leitura do tempo (em segundos) demandado para esvaziar o copo Ford.

No procedimento pode ocorrer variações no volume da suspensão e/ou na abertura do orifício de escoamento, portanto, uma média de três medições deve ser rotineiramente executada.

Como visto na Figura 12.10 (Item 12.2.6), o copo Ford é um tubo cilíndrico com terminal cônico, com volume pré-fixado (100 cm³). No terminal há um parafuso intercambiável furado, cujo diâmetro varia de 2 a 6 mm de acordo com a fluidez do líquido. A relação comprimento da parede do orifício/diâmetro do orifício é estabelecida como critério construtivo para permitir uma boa precisão na determinação da viscosidade e deve ser isenta de turbulência, a qual pode ser gerada nas proximidades do orifício. A determinação da viscosidade está baseada na relação de Poiseuille para líquidos com comportamento newtoniano, conforme a Equação 12.10:

$$\eta = \pi * R^4 * h * \rho_l * g * t / 8LV \quad (12.10)$$

Onde,

η : viscosidade, [cP ou g/cm.s]; cP = centipoise

R: raio do furo do parafuso, [s]

h: altura do líquido, [cm]

ρ_l : densidade do líquido, [g/cm³]

g: aceleração da gravidade [cm/s²]

t: tempo de fluxo do volume V do líquido, [s]

L: comprimento da parede do furo parafuso, [cm]

V: volume do líquido escorrido, [cm³]

Nessa prática, os parâmetros R, h, ρ , g, L e V são considerados constantes e a Equação 12.10 se reduz a Equação 12.11:

$$\eta = k * t \quad (12.11)$$

Onde,

η : índice de viscosidade, [s]

K: constante do aparelho, normalmente igual a 100.

A viscosidade é controlada pelo tempo, em segundos, em que o recipiente é completamente esvaziado.

12.5.2.4 Resíduo em peneira (RP)

A determinação do resíduo em malha é realizada por via úmida, para as matérias-primas sólidas insolúveis em água, e por via seca, para aquelas solúveis em água. O resultado é expresso em percentual com precisão decimal. Além do controle das matérias-primas, o resíduo em malha é tipicamente empregado no controle da moagem das barbotinas e dos esmaltes.

Material e equipamento:

- Balança eletrônica com precisão de $\pm 0,01$ g;

- Peneiras de malha (63 μm e 45 μm). A abertura de malha é variável e depende do tipo de processo e matérias-primas empregadas;
- Pisseta;
- Pincel de cerdas macias;
- Placa de Petri;
- Estufa de secagem ou forno micro-ondas.

Procedimento para via úmida

Da amostra previamente seca, retira-se 100 g de material e verte-se na peneira de malha adequada. Para amostras úmidas, calcula-se o percentual de sólidos em suspensão (Ss) de acordo com a fórmula abaixo (Equação 12.12), a partir de uma suspensão (barbotina ou esmalte) com volume e densidade definidos.

$$Ss = \frac{[\rho_s(\rho_f - \rho_a)]}{[\rho_f(\rho_s - \rho_a)]} \quad (12.12)$$

Onde,

Ss: sólidos em suspensão, [g/l]

ρ_s : densidade dos sólidos (2600 g/l)

ρ_f : densidade final da suspensão, [g/l]

ρ_a : densidade da água (1000 g/l)

A massa de sólidos em suspensão é determinada através da multiplicação da concentração de sólidos na suspensão (Ss) pela massa total da suspensão.

A seguir, com o auxílio de água e agitando a peneira, cuidando para que a vazão de água não jogue material para fora da peneira ou force a passagem do pó, procede-se o peneiramento (da amostra seca ou em suspensão) até que a água de saída esteja transparente. Então, com o auxílio de uma pisseta remove-se o resíduo retido na peneira para dentro de uma placa de Petri (ou copo béquer), deixando em repouso por um tempo suficiente para decantação do material. O excesso de água pode ser descartado com cuidado para que os sólidos permaneçam dentro da placa de Petri. Posteriormente, a placa com o resíduo é colocada na estufa para secagem até peso constante. O resultado é dado em porcentagem de sólido retido na malha da peneira conforme a Equação 12.13:

$$R = \left(\frac{m_r}{m_{ss}} \right) \times 100 \quad (12.13)$$

Ou pela Equação 12.14 (procedimento via seca):

$$R = \left(\frac{m_r}{m_s} \right) \times 100 \quad (12.14)$$

Onde,

R: Resíduo (retido) em peneira, [%]

m_r : massa retida, [g]

m_s : massa seca, [g]

m_{ss} : massa de sólidos em suspensão, [g]

Procedimento via seca

Da amostra previamente seca, retira-se 100 g da matéria-prima (m_s) e peneira-se em malha cuja abertura é definida de acordo com a matéria-prima ou o processo de produção. No caso de o laboratório possuir um sistema de peneiramento vibratório, deixa-se a peneira vibrando por 10 minutos. Com o auxílio do pincel, remove-se o resíduo da peneira sobre uma folha de papel branco e pesa-se o mesmo descontando o peso do papel.

O resultado é dado em porcentagem de sólido retido na malha da peneira conforme a Equação 12.14.

12.5.2.5 Perda ao fogo (PF)

Esse teste é importante para verificar a presença de matéria orgânica, de carbonatos, de sulfatos e de sulfetos, que causam uma perda de massa considerável na queima. Ele é realizado tanto em matérias-primas quanto na composição da massa final.

Material e equipamento

- Balança eletrônica com precisão de $\pm 0,01$ g;
- Forno mufla de laboratório (1200°C);
- Estufa de secagem (110°C);
- Cadinhos ou recipientes de porcelana.

Procedimento

Retira-se 200 g de amostra, seca-se em estufa e mói-se por via seca até a obtenção de 100 g passantes em malha 45 μm . Pesa-se a amostra de 50 g (m_i) e coloca-se no cadinho de porcelana seco, limpo e previamente pesado. A seguir, coloca-se o cadinho no forno mufla até a temperatura de 1000°C com patamar de 30 minutos na temperatura máxima. Desliga-se o forno e deixa-se esfriar até a temperatura ambiente. O cadinho é removido e pesado novamente (m_f) determinando a perda na calcinação através da Equação 12.15.

$$PF = \left[\frac{(m_i - m_f)}{m_i} \right] \times 100 \quad (12.15)$$

Onde,

PF: Perda ao fogo, [%]

m_i : massa inicial da amostra seca, [g]

m_f : massa final da amostra calcinada, [g]

12.5.2.6 Absorção de água (AA)

O procedimento para a obtenção da absorção de água baseia-se na determinação do peso da amostra seca (P_s) e do peso úmido (P_u). Devido a inexistência de uma norma específica às cerâmicas de mesa, pode-se utilizar para embasamento uma norma estrangeira ou de outro produto cerâmico, como a norma ABNT/NBR 6220/2011 (Materiais refratários densos conformados). Na prática industrial, é comum a utilização de pedaços de quebra após a queima para determinação da AA.

Para que se possa realizar a pesagem do corpo cerâmico úmido, é necessário que os corpos de prova tenham sido imersos em água por um mínimo de 24 horas. A absorção de água é obtida com a Equação 12.16. Os valores de absorção de água estão diretamente ligados à porosidade aberta do material.

$$AA = 100 \times \frac{(P_u - P_s)}{P_s} \quad (12.16)$$

Onde,

AA: absorção de água, [%]

P_u : peso do material úmido, [g]

P_s : peso do material seco em estufa a 110°C, [g]

12.5.2.7 Retração linear (RL)

Para a determinação da retração linear, mede-se o comprimento do corpo de prova após a conformação, após a secagem (ao ar livre e estufa) e após a queima. A Equação 12.17 relaciona as dimensões medidas do corpo

de prova para a obtenção dessa propriedade. Na prática industrial, pode-se utilizar o diâmetro de um prato como comprimento do corpo de prova.

$$RL = 100 \times \frac{(L_i - L_f)}{L_i} \quad (12.17)$$

Onde,

RL: retração linear de queima, [%]

L_i : comprimento após a secagem, [mm]

L_f : comprimento após a queima, [mm]

Assim, na determinação da retração de secagem, tem-se a diferença de comprimento entre o corpo verde e o corpo seco, e para a retração de queima, tem-se a diferença de comprimento entre o corpo seco e o corpo queimado.

12.5.2.8 Resistência mecânica (RM)

A resistência mecânica dos corpos de prova é determinada por meio da resistência à flexão utilizando o método com três ou quatro (mais representativo) pontos de apoio. Esse procedimento é realizado para mensurar a resistência a verde, após secagem e após queima. A norma que rege o ensaio é a ASTM C674-13(2018). O teste é realizado na máquina de ensaios mecânicos, também chamada de Máquina Universal de Ensaios (ver Figura 12.17), quando possibilita diversos testes de resistência mecânica – flexão, tração e compressão – em uma ampla gama de materiais.

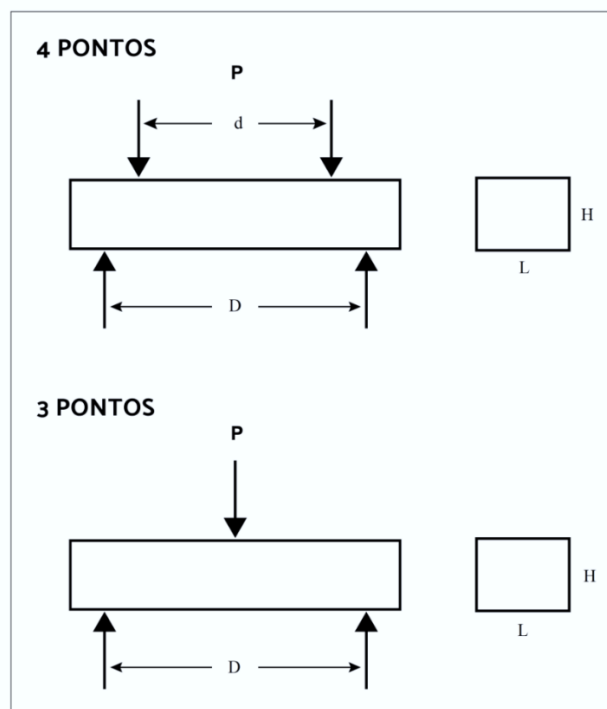


FIGURA 12.33 Representação esquemática do corpo de prova para ensaio de resistência mecânica à flexão a quatro pontos e a três pontos. Ao lado, na seção transversal: L, largura e H, altura.

O ensaio à flexão a 4 pontos (Figura 12.33) é o mais utilizado em materiais cerâmicos, pois a probabilidade da maior falha (defeito crítico) presente no material se encontrar na área sujeita à carga é maior que no ensaio a três

pontos (Figura 12.33), apresentando, portanto, uma caracterização mais representativa do material.

As Equações 12.18 e 12.19 apresentam a fórmula para o cálculo da resistência mecânica à flexão (σ) dos corpos de prova a quatro pontos e a três pontos, seguindo a representação esquemática na Figura 12.33.

$$\sigma = \frac{3P(D-d)}{2LH^2} \quad \text{4 pontos} \quad (12.18)$$

$$\sigma = \frac{3PD}{2LH^2} \quad \text{3 pontos} \quad (12.19)$$

Onde,

σ : tensão máxima de ruptura, [MPa]

P: carga máxima aplicada, [N]

L: base ou largura do corpo de prova, [mm]

H: altura do corpo de prova, [mm]

d: distância entre os apoios superiores, [mm]

D: distância entre os apoios inferiores, [mm]

Observação: é importante ressaltar que existem outras técnicas de análise não apresentadas no presente texto. Contudo, o objetivo aqui foi mostrar apenas os ensaios rotineiros e mais importantes na indústria cerâmica.

12.6 AMOSTRAGEM

12.6.1 Controle das matérias-primas

Os produtores de matérias-primas adotam controles em seu processo produtivo, de modo a assegurar um padrão de qualidade mínima ao fornecimento de seus produtos. No entanto, os fabricantes de cerâmica de mesa devem realizar alguns ensaios, como a "prova de aceitação" ou "de rejeição" da matéria-prima recebida.

Tendo em vista a grande variação nas quantidades e formas de embalagem e de transporte, a metodologia de amostragem e os padrões de controles são variáveis.

De modo geral, o controle de uma matéria-prima ou composto deriva das informações ou dos resultados que se queira deles obter. Os ensaios laboratoriais devem ser rápidos e gerar um número suficiente de informações para o aceite ou rejeição do lote analisado. Assim sendo, é necessário estabelecer para cada matéria-prima ou composto (por exemplo, o esmalte, os aditivos químicos, etc.) os parâmetros de qualidade ou aceitação, bem como os padrões consoantes aos ensaios. Tendo em vista os equipamentos disponíveis no laboratório, as informações do fornecedor e a experiência e conhecimentos acumulados no emprego da matéria-prima dentro da indústria, estabelece-se a rotina de controle.

Para a realização dos ensaios, é necessária uma amostra representativa do lote recebido, esteja ele acondicionado em um saco, um palete, um *big-bag*, uma caçamba, uma carreta, um tonel ou um contêiner. A quantidade em peso ou em volume da amostra varia em função do tipo de lote e dos parâmetros de qualidade a serem analisados.

Devido à falta de informações na literatura e a ausência de normas técnicas no setor, procurou-se detalhar a amostragem dentro do contexto industrial. Material complementar pode ser encontrado em livros de estatística geral. No caso de laudos, o profissional pode recorrer a normas voltadas a outros produtos (carvões, refratários, etc., por exemplo, na ABNT NBR ISO 8656-1:2013) ou em normas estrangeiras (ASTM C322, 2018).

12.6.2 Amostragem de matérias-primas e demais compostos

A fim de que as conclusões dos ensaios sejam válidas, as amostras recolhidas devem ser representativas do lote. Uma das formas de obter uma amostra representativa é o processo denominado "amostragem aleatória", segundo o qual, cada elemento do lote possui a mesma probabilidade de fazer parte da amostra. Os procedimentos de coleta devem obedecer a uma ordem que nos permita inclusive dar um tratamento estatístico ao processo. A seguir, alguns conceitos básicos:

- Lote: é a massa de material, sólido ou líquido, da qual se extrai a amostra representativa para a avaliação dos parâmetros de qualidade;
- Amostragem: procedimento usado para se extrair ou constituir uma amostra;
- Amostragem representativa: é a porção de material, sólido ou líquido, retirada do lote para realizar o controle de qualidade;
- Amostra composta: é a reunião de parcelas (por exemplo, duas de quatro partes; 2/4) de cada amostra representativa.

12.6.2.1 Instrumentos para a amostragem

São equipamentos para a coleta de amostras de sólidos e líquidos que auxiliam na obtenção de uma amostra representativa. Os instrumentos de maior emprego são brevemente descritos a seguir:

Sonda amostradora: é constituída por dois tubos concêntricos de aço inox. Possui diâmetro interno de 50 mm e comprimento variando de 1500 a 2000 mm. O tubo externo possui uma série de aberturas longitudinais ao longo do corpo para captar a amostra. Um tubo gira sobre o outro fechando as aberturas, para permitir a coleta e preservação do material. A sonda amostradora (Figura 12.34) é empregada na coleta de amostras de materiais sólidos que chegam a granel em caminhão.



FIGURA 12.34 Sonda amostradora.

Calador: é um cilindro de aço inox com 30 mm de diâmetro e 500 mm de comprimento, com a ponta em bixel, e é utilizado para a coleta de amostras sólidas fornecidas em sacos (Figura 12.35).



FIGURA 12.35 Calador.

Concha manual: é uma peça cônica em aço inox, empregada na coleta de amostras de material em sacos. Seu uso é limitado, uma vez que não permite a tomada de amostras em áreas profundas do saco.

Caneca amostradora: trata-se de uma caneca em aço inox com capacidade de 250, 500 e 1000 ml, soldada na extremidade de uma haste com comprimento de 150 a 200 cm. É empregada na amostragem de líquidos.

Quarteador: É um equipamento destinado a separação equitativa da amostra em quatro partes (Figura 12.36).



Fonte: Servitech, 2021.

FIGURA 12.36 Quarteador.

12.6.2.2 Identificação das amostras

As amostras coletadas devem ser devidamente identificadas e embaladas, procurando-se protegê-las da luz, da umidade, do pó, da temperatura excessiva e da eventual contaminação.

As etiquetas de identificação devem conter as seguintes informações, por exemplo: descrição do material, fornecedor e procedência, número do lote, tipo de embalagem, data da coleta da amostra, etc.

12.6.2.3 Amostragem de materiais sólidos

As matérias-primas sólidas são fornecidas em diversas formas. Em consequência, o número de amostras e o modo de proceder a amostragem irão variar de acordo com as circunstâncias. Vamos abordar as formas mais usuais de fornecimento das matérias-primas e os respectivos tamanhos de amostra a serem coletados. Em geral, uma amostra deve ser de 250 a 1000 g, sendo que o erro de amostragem é maior para partículas de maior tamanho, aumentando significativamente acima de 10 μm (Reed, 1995).

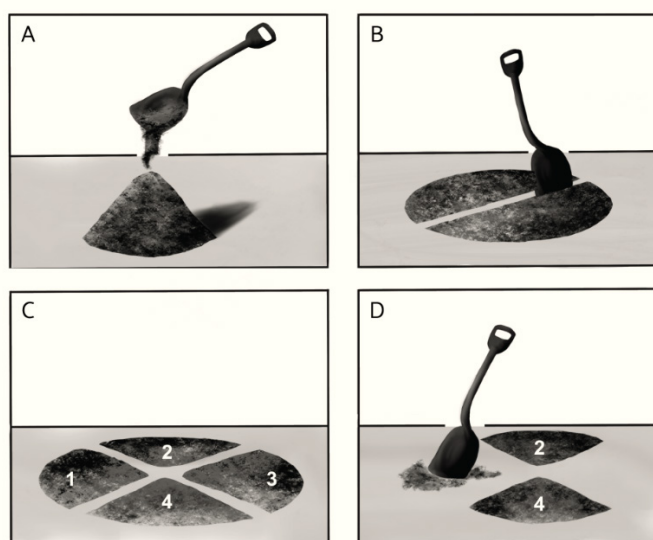
Material a granel em caçambas ou carretas

Uma caçamba carrega de 13 a 18 toneladas, e uma carreta transporta de 20 a 25 toneladas. Cada carga de

uma ou de outra, é considerada um lote. Em ambos os casos, o tamanho da amostra será de 1000 g e a amostragem poderá ser executada antes da descarga do material ou depois, no monte, com o auxílio da sonda amostradora.

Se a tomada de amostra for executada sobre a caçamba ou a carreta, sugere-se a coleta em 8 e 14 pontos bem distribuídos, respectivamente. Se a amostragem se efetuar nos respectivos montes deixados pela caçamba ou pela carreta, igual número de amostras deve ser coletado ao longo da crista e das laterais do monte.

O conjunto das amostras coletadas deve ser bem misturado e quarteado para a obtenção da amostra representativa de 1000 g. Caso não haja o quarteador, procede-se da seguinte forma: sobre uma lona plástica coloca-se o conjunto das amostras coletadas e duas pessoas tomam as extremidades da lona e executam movimentos ondulatórios de modo a homogeneizar a amostra. No centro da lona amontoa-se o material formando um cone (Figura 12.37 a). Com o auxílio de uma pá de corte faz-se um corte em cruz, dividindo o cone em 4 partes iguais (Figura 12.37 b e c). A seguir, juntam-se as frações opostas, que irão constituir a prova e contraprova dos ensaios. Por exemplo, parte-se de um monte de 4 kg, retira-se os opostos 1 e 3 e forma uma nova pilha com as frações 2 e 4 (de 2 kg, Figura 12.37 d), a qual deve ser misturada e quarteada novamente, obtendo-se dois opostos que ao se misturar formam uma amostra de 1000 g. Essa é destinada aos ensaios laboratoriais, mas deve-se guardar a fração restante acrescida da sobra da fração inicial para eventuais averiguações da amostra.



Fonte: Pedrassani, 2005

FIGURA 12.37 Quarteamento da amostra.

Material em sacos e big-bags

Quando a matéria-prima é fornecida em sacos ou *big-bags*, normalmente dispostos sobre paletes, o peso e o número de amostras a serem recolhidas dependerá do tamanho de lote. Assim, consideremos uma carga ao redor de 25 t (uma carreta):

- Sacos paletizados: seleciona-se aleatoriamente 10 paletes e em cada um deles escolhe-se aleatoriamente 1 saco. Com o auxílio do calador, recolhe-se 100 g de cada saco escolhido, de modo que, ao final, teremos 10 amostras de 100 g que serão misturadas e homogeneizadas. Alternativamente, recolhe-se uma quantidade maior de amostra de cada saco (ou de um número maior de sacos), procede-se a mistura e o quarteamento, compondo uma amostra de 1000 g do lote, sobre a qual se processarão os ensaios.
- Big-bags: Escolhe-se aleatoriamente 5 big-bags, dos quais, com o auxílio da concha manual ou da sonda amostradora, retiram-se 200 g que irão compor a amostra de 1000 g de acordo com os procedimentos de homogeneização.

Por vezes, o fornecimento das matérias-primas envolve pequenas cargas, 1000 a 1500 kg, em sacos paletiza-

dos ou em big-bags. Nestas circunstâncias, o procedimento a ser adotado será:

- Sacos: seja um palete com 20 sacos de 50 kg, pesando o lote 1000 kg. Escolhe-se aleatoriamente 4 sacos, dos quais, com o auxílio do calador, retiram-se 250 g de cada. Essas frações irão compor a amostra de 1000 g após a homogeneização.
- Big-bags: Seja um big-bag pesando 1500 kg. Com o auxílio da sonda amostradora ou com a concha de mão, com os devidos cuidados, retira-se a amostra de 1000 g.

Compostos para esmaltes

Uma prática muito difundida nos estabelecimentos cerâmicos é a preparação das suspensões de esmaltes a partir de formulações prontas fornecidas pelos coloríficos. São os denominados "compostos", ou seja, uma mistura de matérias-primas heterogêneas (fritas, argilas, caulins, aditivos, etc.) devidamente dosadas e geralmente fornecidas em *big-bags*. Devido às condições da mistura, é impraticável a tomada de amostra. Nestas circunstâncias, o controle será feito no decorrer do processo industrial, comparando-se com os padrões prévios, tais como: resíduo em malha ABNT 325 (45 μm), distribuição granulométrica, densidade, viscosidade, comportamento em queima, entre outros.

12.6.2.4 Amostragem de materiais líquidos

Os líquidos não voláteis são fornecidos em caminhões tanque (25 toneladas de capacidade). No caso do silicato de sódio (originalmente é um sólido, mas normalmente é vendido como uma solução a 40%), por exemplo, o fornecimento é por tambores de 50 e 200 litros ou em tanques de 1000 litros. O procedimento para a tomada de amostra em cada uma dessas situações é descrito a seguir:

Caminhões tanque

Cada caminhão é considerado um lote. Esses veículos possuem próximo à válvula de descarga uma torneira para sangramento. Com uma proveta de 1000 ml, recolhe-se a amostra nesse ponto. Com o auxílio da caneca amostradora, retira-se outra amostra de 1000 ml na parte superior do tanque; essa amostra será adicionada e misturada à primeira amostra. Após homogeneização, retiram-se 1000 ml que será a amostra a ensaiar.

Tambores

A capacidade dessas embalagens varia de 50 a 200 litros, de modo que se considera como lote o fornecimento de até 50 unidades. O tamanho da amostra final deverá ser de 1000 ml. Antes da coleta da amostra, os tambores escolhidos, aleatoriamente, deverão ser agitados para uma boa homogeneização do líquido. O número de amostras coletadas irá variar de acordo com o tamanho do lote. Sugerimos:

- 1 a 3 embalagens: 1 amostra
- 1 a 10 embalagens: 3 amostras
- 1 a 25 embalagens: 8 amostras
- 1 a 50 embalagens: 15 amostras

O volume retirado de cada embalagem deverá ser sempre idêntico. Ao final da coleta, juntam-se porções iguais de cada uma das amostras para a composição da amostra final de 1000 ml. O instrumento a utilizar na amostragem é a caneca amostradora que é a mais adequada à embalagem amostrada.

Tanques

São embalagens com capacidade de 1000 litros e, geralmente, dispostas sobre um palete. São dotadas de uma torneira para a retirada do material e de um tampão na parte superior para o enchimento.

A retirada da amostra desse tipo de embalagem é feita pela torneira, com o auxílio de uma proveta de 500 ml, e pelo tampão superior, com o auxílio de uma caneca amostradora de 500 ml. Depois, juntam-se as duas amostras

em um só recipiente, agita-se e extrai-se 500 ml para se constituir uma única amostra.

O número de amostras varia de acordo com o tamanho do lote. Sugerimos:

- 1 a 3 embalagens: 1 amostra;
- 1 a 10 embalagens: 3 amostras;
- 1 a 25 embalagens: 8 amostras;
- 1 a 50 embalagens: 15 amostras.

O volume retirado de cada embalagem deverá ser sempre idêntico. Ao final da coleta, juntam-se porções iguais de cada uma das amostras, para a composição da amostra final de 1000 ml.

12.7 BIBLIOGRAFIA

1. ABNT NBR ISO 8656-1:2013 Produtos refratários — Amostragem de matérias-primas e produtos não conformados.
2. ABNT-NBR 6220: Materiais refratários densos conformados - Determinação do volume aparente, densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida. Rio de Janeiro, 2011.
3. Amorós, J. L., Sanchez, E., García-ten, J. et al., Manual para el control de la calidad de materias primas arcillosas, 2ed., Instituto de Cerámica (ITC), Castellón, 2004.
4. Andrade, F.A., Al-Qureshi, H.A., Hotza, D., Measuring the plasticity of clays: A review. Applied Clay Science 51 (2011) 1–7.
5. ASTM C - 133/97(reapproved 2015) Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories.
6. ASTM C322 – 09 2014 Standard Practice for Sampling Ceramic Whiteware Clays.
7. Barba, A., Beltrán, V., Felíu, C. et al., Materias primas para fabricación de soportes de baldosas cerámicas, 2ª Edição, Instituto de Cerámica ITC, 2002.
8. Bragança, S. R., Desenvolvimento de uma cerâmica triaxial utilizando vidro como fundente e relação entre microestrutura e propriedades tecnológicas, tese doutorado, PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, RS, 2002.
9. Dinger, D. R., Characterization techniques for ceramics, Morris Publishing, NE, USA, 2005.
10. Ellsner G., Hoven, H., Kiessler, G., Wellner, P., Ceramics and Ceramic Composites: Materialographic Preparation, Elsevier Science, 1999.
11. Emiliani, G.P., Corbara, F., Tecnologia ceramica – La Lavorazione, Faenza editrice, Faenza, 1999.
12. Lengler, H.C.M., Controle da porosidade em fases vítreas formadas pela ação de fundentes em cerâmicas gresificadas, tese doutorado, PPGEM-UFRGS, Porto Alegre, RS, 2006.
13. Moreno, R., Reología de suspensions cerâmicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, 2005.
14. Oliveira, V. M. S., Caracterização físico-química, mineralógica, tecnológica e reológica de diferentes argilas do Rio Grande do Sul. Qualificação aprovada pela Banca Examinadora, PPGEM/UFRGS, 2017.

15. Pedrassani, J., Manual de preparação de esmaltes e engobes. Faenza Editrice do Brasil, Rio Claro-SP, 2005.
16. Pinto, C. S., Curso Básico de Mecânica dos Solos. 1 ed., Oficina de Textos, São Paulo, 2000.
17. Reed, J.S., Principles of ceramics processing, second. ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1995
18. Van Vlack, L., Propriedades dos materiais cerâmicos. Ed. Edgar Blücher, p.317, 1973.

12.8 BIBLIOGRAFIA NA WEB

1. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. <http://www.abnt.org.br>
2. ASTM International - Standards Worldwide. <https://www.astm.org>
3. BROOKFIELD. www.brookfieldengineering.com. Acessado em 2021.
4. SERVITECH. <https://www.servitech.com.br>. Acessado em 2021.

Agradecimentos

Nossos sinceros agradecimentos à Servitech, Sra. Vanessa Mendes, pela autorização do uso das imagens.

GLOSSÁRIO E ABREVIATURAS

S.R. Bragança

Abreviaturas

ATD	análise térmica diferencial.	DTA	<i>differential termal analysis.</i>
DRX	difratometria ou difração de raios X.	XRD	<i>X-ray diffraction.</i>
EDS	espectroscopia por energia dispersiva (<i>energy dispersive spectroscopy</i>).		
FRX	fluorescência de raios X.	XRF	<i>X-ray fluouescence.</i>
MEV	microscópio eletrônico de varredura.	SEM	<i>scanning electron microscope.</i>
MET	microscópio eletrônico de transmissão.	TEM	<i>transmission electron microscope.</i>
TG ou ATG	análise termogravimétrica.	TGA	<i>thermal gravimetric analysis.</i>

Glossário de termos técnicos e jargões

Termos Gerais

Amorfo, não cristalino ou vítreo: estado sólido sem uma organização atômica de longo alcance. No contexto da produção de cerâmicas tradicionais, os três termos podem ser encontrados como sinônimos.

Características de um material: são os aspectos físicos e químicos da composição (proporção dos diferentes constituintes químicos e físicos) e da estrutura (distribuição espacial, orientação e associação desses constituintes).

Cerâmica triaxial: sinônimo de "cerâmicas brancas". É composta por três matérias-primas básicas, como caulim, feldspato e quartzo, as quais desempenham uma função na formulação, como plasticidade, fundência e resistência estrutural.

Conformação: conformar significa dar forma a uma peça ou corpo de prova. Os processos mais comuns de conformação são a prensagem, a extrusão e a colagem.

Grânulo, atomizado, flocos, pós e coloides: se o sistema de partículas (como uma matéria-prima moída) forma uma partícula maior, essa é denominada "grânulo" quando as forças gravitacionais predominam, ou seja, o material tem elevada fluidez (fluxo livre). Assim, utiliza-se o granulador e o atomizador para se produzir "grânulos" e "atomizados", respectivamente, para a prensagem. "Flocos" são um conjunto de partículas (unidas por forças eletrostáticas ou um ligante orgânico) em uma suspensão líquida e, geralmente, devem ser evitados para não prejudicarem o empacotamento em um corpo consolidado (Rahaman, 2003). "Pós" (finos) possuem forças inerciais equivalentes às gravitacionais, aglomerando-se naturalmente, de modo que sua quantidade deve ser limitada na prensagem. Em partículas coloidais ou "coloides", as forças superficiais predominam, permitindo que os coloides se movimentem aleatoriamente ao serem dispersos em um líquido de baixa viscosidade. Em geral, diz-se que um grânulo/atomizado

deve ser maior que 44 m e um coloide menor que 1 μm (Reed, 1995).

Grão, cristalito ou domínio: de acordo com Rahaman (2003), uma partícula primária é uma unidade de baixa porosidade (os poros, se presentes, estão isolados) e discreta, que pode ser um único cristal, uma partícula policristalina ou um vidro. Uma partícula primária não se separa em unidades menores em um banho ultrassônico e pode ser definida como “a menor unidade de um pó com uma superfície claramente determinada”. Uma partícula policristalina é formada por (micro) cristais que podem ser referidos de diferentes maneiras, como grãos, cristalitos ou domínios. Na literatura, “tamanho de cristalito” é referido quando determinado por DRX; “tamanho de grão”, quando determinado por microscopia eletrônica de transmissão; “domínio” são geralmente associados a regiões das partículas de materiais com propriedades magnéticas, em que “todos os momentos magnéticos atômicos ou iônicos estão alinhados na mesma direção” (Callister, 2018).

Partículas, agregados e aglomerados: neste livro, utilizamos “partículas” como sinônimo de “pós”, sejam grosseiros ou finos. Por exemplo, a moagem de uma rocha (matéria-prima) leva à formação de partículas, sejam finas, médias e/ou grandes, sendo compostas por unidades rigidamente unidas por ligações químicas (iônicas e covalente) ou físicas (atração eletrostática). Um “agregado” (*hard agglomerate*) é uma partícula grande (~0,5 mm), podendo ser uma única partícula (como um seixo, brita, agregado refratário, etc.) ou diversas partículas ligadas pela sinterização (ou fusão parcial) ou por um ligante. Um aglomerado (*soft agglomerate*) é uma partícula maior que a unidade, ou seja, formada pela união de partículas menores por forças físicas – essa união é normalmente desfeita em um banho de ultrassom. Assim, em equipamentos como o granulômetro a laser, em que a amostra passa por ultrassom, é possível se conhecer a “verdadeira” distribuição de tamanho de partículas (unidades). No processamento cerâmico, sempre ocorre a aglomeração do pó, mas o tamanho dos aglomerados pode ser limitado com a passagem por peneiras ou pelo uso de defloculantes (barbotinas).

Peças planas e peças ocas: “peças planas” se refere a pratos, pires, travessas, etc. “peças ocas” se refere a xícaras, canecas, sopeiras, jarras, etc.

Propriedades do material: um corpo ou um sistema de partículas possui suas próprias propriedades, ou seja, sua resposta às variações físicas ou químicas do meio. Por exemplo, a expansão térmica, a condutividade térmica, a resistência mecânica, a resistência à corrosão, etc.

Sistema e fase: sistema é “um corpo específico de um material que está sendo considerado, e fase é a porção homogênea de um sistema, que possui características físicas e químicas uniformes” (Callister, 2018). No sistema líquido água-óleo, é observável duas fases separadas. Na queima de uma peça cerâmica, em determinada temperatura, há uma fase líquida, formada pela porção de componentes de menor temperatura de fusão, e uma fase sólida, formada pelos componentes mais refratários ou de maior temperatura de fusão em relação aos primeiros.

Textura: termo utilizado praticamente como sinônimo de aspecto/aparência para a descrição de uma peça, do corpo ou do esmalte, de modo que a textura pode ser vítrea, lisa, rugosa, de rocha natural, etc. Quando utilizado para a descrição de uma rocha, envolve uma série de parâmetros técnicos. Por exemplo, “as texturas de rochas magmáticas são as feições globais e locais das rochas que descrevem as características de seus minerais constituintes (forma, dimensões, estrutura interna), e as relações que estes minerais guardam entre si (contatos, disposição, distribuição de tamanhos, etc.)” (Museu Heinz Ebert, 2022).

Conformação e preparação da massa

- Aditivos:** são compostos, geralmente orgânicos, adicionados às matérias-primas, à água, à massa cerâmica e ao esmalte, a fim de melhorar uma propriedade, como aderência, resistência, estabilidade, molhagem, entre outras. Por exemplo, ligantes, defloculantes, surfactantes, antiespumantes, antifúngicos, etc.
- Atomização:** processo de evaporação ou secagem de uma suspensão ou barbotina para a preparação do atomizado – massa granulada e otimizada para a prensagem.
- Barbotina:** suspensão formada pela mistura da água com as matérias-primas. Comumente, “barbotina” é associada à suspensão utilizada na colagem. Mas também pode se referir à barbotina produzida após a moagem, à barbotina utilizada na esmaltação e à barbotina que vai para a atomização.
- Batelada:** trata-se de uma quantidade de material/massa produzida em um equipamento de uso descontínuo. Por exemplo, a batelada produzida após 24 horas de moagem.
- Bolacha:** recorte de uma “fatia” do tarugo. Esse disco ou bolacha de massa será colocado no *roller* para conformação de um prato ou outra peça de área de seção constante.
- Colagem:** processo de conformação pela colocação de uma suspensão (barbotina) em um molde que succiona a água.
- Filtro-prensa:** equipamento utilizado para a redução do teor de água, em uma suspensão, de ~40% para ~20%, formando placas de massa, chamadas também de tortas. Pode ser utilizado na preparação da massa plástica para a extrusão ou no deságue do efluente industrial.
- Formulação:** dosagem ou proporção das matérias-primas utilizadas na produção de determinado item.
- Maromba, extrusora ou pug mill:** na indústria de louças é utilizada para a conformação plástica de um cilindro de massa (tarugo).
- Massa cerâmica:** o conjunto de matérias-primas (na formulação escolhida) é misturado e preparado em um estado de consistência, como a barbotina, a massa plástica ou a massa granulada para a conformação.
- Matérias-primas plásticas e não plásticas:** matérias-primas plásticas, como as argilas e o caulim, propiciam trabalhabilidade à massa, quer dizer, a capacidade da massa de ser conformada e ter resistência (ligação interparticular) para permanecer no formato desejado. Matérias-primas não plásticas propiciam outras funções, como maior fundência (feldspato) e maior resistência estrutural (quartzo).
- Maturação ou envelhecimento:** período de repouso ou descanso de uma matéria-prima ou da massa para estabilização de suas propriedades físico-químicas.
- Peça a verde:** é a peça conformada antes da queima.
- Roller:** máquina para o torneamento. Equipamento dotado de um cabeçote rotativo para a conformação da “bolacha” em um prato (sopeira, travessa, etc.) sobre um molde (*jiggering*), ou internamente a um molde (*jollying*), para conformação de uma caneca (xícara, açucareiro, etc.).

Tarugo: cilindro de massa conformado na extrusora.

Torta: nome dado às placas (de massa) produzidas no filtro-prensa, as quais têm um formato quadrado ou arredondado, semelhante ao de uma torta.

Esmaltação e Decoração

Corpo (cerâmico): é a peça conformada, queimada ou não, sem a presença de esmalte.

Decoração dentro-esmalte (*inglaze decoration*): queima em maior temperatura que a decoração sobre-esmalte, para que o decalque penetre no esmalte, ficando com uma resistência maior a riscos e impactos. No jargão da indústria, a decoração dentro-esmalte pode ser chamada de “baixo esmalte”.

Decoração sobesmalte (*underglaze*): a decoração (decalque) é aplicada na peça a verde que será esmaltada e queimada. Isso propicia a melhor proteção da decoração e elimina a necessidade de uma terceira queima.

Decoração sobre-esmalte (*onglaze/overglaze decoration*): queima para fixação do decalque que fica protegido apenas por uma fina camada de vidro na superfície da peça.

Engobe: fina camada de barbotina utilizada para esconder as imperfeições do corpo. Sobre o engobe, é aplicado o esmalte. Seu uso é mais comum em faianças, mas também pode ser utilizado no grês.

Esmalte: composto por matérias-primas inorgânicas, principalmente sílica e óxidos alcalinos. É usada para recobrir o corpo e geralmente funde completamente durante a queima, formando uma fina camada vítrea protetora. Apresenta funções técnicas e decorativa.

Fritas: partículas finamente divididas formadas pelo rápido resfriamento da fusão de matérias-primas em um forno específico para esse propósito. São utilizadas na composição de um esmalte, permitindo o uso de matérias-primas que, no estado natural, são solúveis na barbotina.

Queima e Secagem

Ar estequiométrico, excesso de ar: quando a razão entre as quantidades de ar e de combustível é a mesma da reação química para 100% de combustão (todo o carbono é convertido em CO_2), chama-se de ar estequiométrico. Na prática, nem todo ar e combustível apresentam uma mistura perfeita, sendo necessário um “excesso de ar” para aumentar a eficiência da combustão, ou seja, uma quantidade de ar maior (em geral ~10%) que a estequiométrica.

Atmosfera de queima: refere-se à condição de queima, que pode ser redutora (deficiência de oxigênio), neutra (estequiométrica) ou oxidante (o excesso de ar pode ser mais alto que o necessário para uma perfeita combustão).

Biqueima: processo em que ocorre uma primeira queima da peça (não esmaltada), segue-se com a esmaltação e, após, a segunda queima da peça esmaltada.

Biscoito, chacote: refere-se à peça não esmaltada após a primeira queima, independentemente da temperatura dessa queima.

- Bloating ou inchamento:** aumento de volume de uma peça em decorrência da expansão do ar no poro e incremento do volume da fase vítrea, devido a uma temperatura de queima muito elevada (sobrequeima).
- Chamotagem, chacotagem ou biscoitagem:** típico do jargão utilizado na indústria como sinônimo de primeira queima.
- Chamote:** peças quebradas e/ou argila refratária queimada e britada.
- Cone pirométrico:** peça produzida em formato de cone piramidal de composição variável de diferentes óxidos cerâmicos que serve para avaliar o trabalho térmico em um forno. A temperatura padrão é indicada quando o cone amolece e se curva, encostando a ponta no suporte.
- Contracorrente ou cocorrente (operação do forno):** dentro de um forno contínuo ou um secador contínuo, as peças podem ser transportadas no mesmo sentido do fluxo de ar, cocorrente, ou em sentido oposto, contracorrente.
- Curva de gresificação, curva de queima e ciclo de queima (ou de secagem):** A curva de gresificação representa a variação da absorção de água e da retração linear em função da temperatura de queima. A curva de queima abrange três etapas: pré-aquecimento, queima (com patamares) e resfriamento. O ciclo de queima apresenta os tempos, as taxas de aquecimento/resfriamento e as temperaturas de cada etapa.
- Deformação piropiástica:** alteração ou deformação que uma peça sofre na queima, podendo levar a distorções, empenamento, etc.
- Desidroxilação:** refere-se a perda de água combinada ou de ligação, por exemplo, na transformação da caulinita em metacaulinita.
- Fase vítrea, fase amorfa ou fase líquida:** é uma fase amorfa (não cristalina) composta por silicatos que pode constituir ~60% de uma cerâmica tradicional. Dependendo do contexto, é simplificada referida como "vidro". Durante a queima, torna-se uma fase líquida ou viscosa que preenche a porosidade.
- Fenômenos de transporte:** esse termo significa o estudo conjunto, por meio de modelos físicos e expressões e equações matemáticas, da transferência de quantidade de movimento, energia e matéria. Em nosso caso, abordamos as questões da dinâmica dos fluidos, da transferência de calor e da transferência de massa, como na secagem e na queima. São exemplos de processos de transporte a condução térmica, a convecção e a difusão molecular, entre outros.
- Fundente:** matérias-primas que são utilizadas na massa, ou óxidos presentes na massa, que têm o efeito de baixar a temperatura de queima. Por exemplo, os feldspatos e os feldspatoides.
- Gresificação, vitrificação, densificação:** praticamente utilizados como sinônimos, aludem à redução de porosidade do corpo cerâmico na queima.
- Mobília de forno:** material refratário utilizado como "prateleiras" para dar suporte às peças durante a queima.
- Monoqueima:** processo em que a peça a verde é esmaltada para ser queimada até a sinterização final, ocorrendo a fusão (acoplamento) do esmalte, deixando a peça pronta para a venda.

Patamar de queima: intervalo de tempo durante a queima em que a temperatura é mantida constante, a fim de homogeneizar a temperatura nas peças (e na espessura de uma peça) dentro do forno. É importante para que fenômenos como a saída de gases/vapores ou transformações polimórficas aconteçam em menor velocidade sem prejudicar a peça.

Queima de decoração: queima para consolidação da decoração (por exemplo, após a aplicação do decalque) em uma peça queimada e esmaltada.

Queima e sinterização: a queima é uma etapa do processamento cerâmico em que as peças são aquecidas até temperaturas elevadas ($>800^{\circ}\text{C}$). A sinterização significa os fenômenos físico-químicos que levam à densificação e que ocorrem durante a queima.

Sobrequeima, "excesso" de temperatura, etc.: quando a temperatura é mais alta do que a necessária a uma boa queima, levando a distorções e ao inchamento da peça. A temperatura ideal deve estar em sintonia com a formulação escolhida e as propriedades almejadas.

Taxa de queima/secagem: significa o aumento ou diminuição de temperatura em relação ao tempo, em que um forno/secador é programado ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$; $^{\circ}\text{C}/\text{h}$).

Transformação polimórfica: o aquecimento/resfriamento de um mineral pode levar a mudança da sua estrutura atômica, geralmente acompanhada de uma mudança volumétrica, mas sem alterar a composição química. Por exemplo, a conhecida inversão do quartzo- α em quartzo- β que ocorre no aquecimento a 573°C .

Temperatura de maturação: embora esse termo possa ser utilizado para se referir à gresificação do corpo, normalmente significa a fusão e acoplamento do esmalte no corpo.

Temperatura de transição vítrea: temperatura que marca a mudança de comportamento de um corpo frágil a um corpo dúctil no aquecimento.

Trabalho térmico: corresponde a ação combinada de calor e tempo sobre um material.

Técnicas Analíticas

Amostra: quantidade de material que estatisticamente representa o todo. Uma parte que representa a população. Os números de pontos de coleta e a quantidade coletada são indicados pelas normas técnicas.

Análise térmica diferencial: mede a diferença de temperatura entre uma amostra e o padrão, fornecendo informações sobre reações endotérmicas e exotérmicas durante o ciclo de aquecimento/resfriamento.

Análise termogravimétrica: mede a massa de uma amostra durante o ciclo de aquecimento/resfriamento, com os picos destacando as variações de peso.

Ceramografia: etapa de preparação da superfície de uma amostra para a análise microestrutural.

Corpo de prova: trata-se de uma peça conformada em laboratório, em geral de pequena dimensão. Não deve ser confundido com "amostra".

Difração de raios X: em seu uso mais comum, fornece a análise qualitativa das fases minerais.

Espectroscopia por energia dispersiva (energy dispersive spectroscopy): Fornece a análise química elementar em um ponto ou área da microestrutura na análise por MEV.

Fluorescência de raios X: fornece a composição química elementar quantitativa dos materiais.

Granulometria ou análise granulométrica: análise da distribuição do tamanho das partículas. Pode ser realizada por um conjunto de peneiras ou por técnicas analíticas mais modernas.

Microscópio eletrônico de transmissão: permite um aprofundamento da análise do MEV, como a morfologia dos grãos, pois utiliza magnitudes bem maiores.

Microscópio eletrônico de varredura: utilizado para o estudo da superfície, da estrutura, do formato de amostras de matérias-primas e também empregado para análise da superfície ou do interior (superfície de fratura ou após polimento) de peças a verde ou queimadas.

Refinamento por DRX ou análise quantitativa por Rietveld: determinação das quantidades de fases (quartzo, mullita, fase vítrea, etc.) baseada em uma aproximação matemática do perfil dos picos de um difratograma.

Resíduo em peneira ou em malha: é a quantidade de material não-passante e que fica retido em uma peneira. O peneiramento com análise do "resíduo em peneira" é uma técnica muito utilizada para o controle do tempo de moagem.

Referências

Callister, W.D., Rethwisch, D.G., *Ciência e Engenharia de Materiais*, 9ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2018.

Museu Heinz Ebert. Banco de dados, descrição e definição de minerais e rochas. <https://museuhe.com.br>. Acessado em 2022.

Rahaman, M.N., *Ceramic processing and sintering of Ceramics*, 2ª ed., CRC Press, Boca Raton, 2003.

Reed, J., *Principles of ceramic processing*, Wiley-Interscience, 2nd ed., New York, 1995.

APÊNDICE

Conversão de Unidades

Em função da conveniência e da prática industrial que envolve os processos cerâmicos, muitos dados e resultados dos ensaios práticos são apresentados de variadas formas e em diferentes sistemas de unidades, embora haja uma tendência atual pela utilização do Sistema Internacional de Unidades (SI). Por essa razão, as principais conversões de unidades que abrangem o conteúdo deste livro e que são comumente utilizadas nas indústrias de cerâmica são apresentadas abaixo. Os dados são baseados em Callister (2018):

Comprimento

1 m = 10 ¹⁰ Å	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
1 m = 10 ⁹ nm	1 nm = 10 ⁻⁹ m
1 m = 10 ⁶ µm	1 µm = 10 ⁻⁶ m
1 m = 10 ³ mm	1 mm = 10 ⁻³ m
1 m = 10 ² cm	1 cm = 10 ⁻² m
1 mm = 0,0394 in	1 in = 25,4 mm
1 cm = 0,394 in	1 in = 2,54 cm
1 m = 3,28 ft	1 ft* = 0,3048 m

Obs. "in" é a abreviação inglesa de *inch* (também simbolizada por " " "); pode ser utilizado "pol." = polegada (verbalmente se utiliza polegada). "ft" é a abreviação inglesa de *foot*, sendo verbalmente expressa por "pé".

Área

1 m ² = 10 ⁴ cm ²	1 cm ² = 10 ⁻⁴ m ²
1 mm ² = 10 ⁻² cm ²	1 cm ² = 10 ² mm ²
1 m ² = 10,76 ft ²	1 ft ² = 0,093 m ²
1 cm ² = 0,1550 in ²	1 in ² = 6,452 cm ²

Volume

1 m ³ = 10 ⁶ cm ³	1 cm ³ = 10 ⁻⁶ m ³
1 mm ³ = 10 ⁻³ cm ³	1 cm ³ = 10 ³ mm ³
1 m ³ = 35,32 ft ³	1 ft ³ = 0,0283 m ³
1 cm ³ = 0,0610 in ³	1 in ³ = 16,39 cm ³

Massa

1 Mg = 10 ³ kg	1 kg = 10 ⁻³ Mg
1 kg = 10 ³ g	1 g = 10 ⁻³ kg
1 kg = 2,205 lb	1 lb = 0,4536 kg
1 g = 2,205 x 10 ⁻³ lb	1 lb = 453,6 g

Densidade

$$\begin{aligned}1 \text{ kg/m}^3 &= 10^{-3} \text{ g/cm}^3 \\10^3 \text{ g/l} &= 10^3 \text{ kg/m}^3 \\1 \text{ Mg/m}^3 &= 1 \text{ g/cm}^3 \\1 \text{ kg/m}^3 &= 0,0624 \text{ lb/ft}^3 \\1 \text{ g/cm}^3 &= 62,4 \text{ lb/ft}^3 \\1 \text{ g/cm}^3 &= 0,0361 \text{ lb/in}^3\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}1 \text{ g/cm}^3 &= 10^3 \text{ kg/m}^3 \\10^3 \text{ kg/m}^3 &= 10^3 \text{ g/l} \\1 \text{ g/cm}^3 &= 1 \text{ Mg/m}^3 \\1 \text{ lb/ft}^3 &= 16,02 \text{ kg/m}^3 \\1 \text{ lb/ft}^3 &= 1,602 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^3 \\1 \text{ lb/in}^3 &= 27,7 \text{ g/cm}^3\end{aligned}$$

Viscosidade

$$\begin{aligned}1 \text{ Pa.s} &= 10 \text{ P} \\1 \text{ Pa.s} &= 1000 \text{ cP} \\1 \text{ Pa} &= 1 \text{ N/m}^2 * \text{ P (poise)} &= 1 \text{ g/cm.s}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}1 \text{ P} &= 0,1 \text{ Pa.s} \\1 \text{ cP} &= 0,001 \text{ Pa.s} \\1 \text{ N.s/m}^2 &= 1 \text{ Pa.s}\end{aligned}$$

Pressão

$$\begin{aligned}1 \text{ N/mm}^2 &= 1 \text{ MPa} \\1 \text{ MPa} &= 10 \text{ kgf/cm}^2 = 10 \text{ atm} \\1 \text{ atm} &= 760 \text{ mmHg} = 101230 \text{ Pa} = 1,0330 \text{ kgf/cm}^2 = 1,01 \text{ bar} = 14,7 \text{ psi}\end{aligned}$$

Apresentamos a seguir, alguns *websites* em que se encontram “calculadoras” para a rápida conversão das unidades de medida:

<https://www.conversaodeunidades.com/>

<https://conversordemedidas.com.br/#/conversor-de-medidas>

<https://www.convertworld.com/pt/>

Tabelas para o Ceramista

TABELA 1 Massa específica da barbotina, fração de água e fração dos componentes sólidos.
(Considerou-se peso específico dos materiais sólidos = 2600 g/l).

Barbotina peso específico (g/l)	Fração dos Componentes (%)		Fração em 1 l de suspensão (g)		Barbotina peso específico (g/l)	Fração dos Componentes (%)		Fração em 1 l de suspensão (g)	
	Sólidos	Água	Sólidos	Água		Sólidos	Água	Sólidos	Água
1010	1,61	98,39	16,25	993,75	1430	48,86	51,14	698,75	731,25
1020	3,19	96,81	32,50	987,50	1440	49,65	50,35	715,00	725,00
1030	4,73	95,27	48,75	981,25	1450	50,43	49,57	731,25	718,75
1040	6,25	93,75	65,00	975,00	1460	51,20	48,80	747,50	712,50
1050	7,74	92,26	81,25	968,75	1470	51,96	48,04	763,75	706,25
1060	9,20	90,80	97,50	962,50	1480	52,70	47,30	780,00	700,00
1070	10,63	89,37	113,75	956,25	1490	53,44	46,56	796,25	693,75
1080	12,04	87,96	130,00	950,00	1500	54,17	45,83	812,50	687,50
1090	13,42	86,58	146,25	943,75	1510	54,88	45,12	828,75	681,25
1100	14,77	85,23	162,50	937,50	1520	55,59	44,41	845,00	675,00
1110	16,10	83,90	178,75	931,25	1530	56,29	43,71	861,25	668,75
1120	17,41	82,59	195,00	925,00	1540	56,98	43,02	877,50	662,50
1130	18,69	81,31	211,25	918,75	1550	57,66	42,34	893,75	656,25
1140	19,96	80,04	227,50	912,50	1560	58,33	41,67	910,00	650,00
1150	21,20	78,80	243,75	906,25	1570	59,00	41,00	926,25	643,75
1160	22,41	77,59	260,00	900,00	1580	59,65	40,35	942,50	637,50
1170	23,61	76,39	276,25	893,75	1590	60,30	39,70	958,75	631,25
1180	24,79	75,21	292,50	887,50	1600	60,94	39,06	975,00	625,00
1190	25,95	74,05	308,75	881,25	1610	61,57	38,43	991,25	618,75
1200	27,08	72,92	325,00	875,00	1620	62,19	37,81	1007,50	612,50
1210	28,20	71,80	341,25	868,75	1630	62,81	37,19	1023,75	606,25
1220	29,30	70,70	357,50	862,50	1640	63,41	36,59	1040,00	600,00
1230	30,39	69,61	373,75	856,25	1650	64,02	35,98	1056,25	593,75
1240	31,45	68,55	390,00	850,00	1660	64,61	35,39	1072,50	587,50
1250	32,50	67,50	406,25	843,75	1670	65,19	34,81	1088,75	581,25
1260	33,53	66,47	422,50	837,50	1680	65,77	34,23	1105,00	575,00
1270	34,55	65,45	438,75	831,25	1690	66,35	33,65	1121,25	568,75
1280	35,55	64,45	455,00	825,00	1700	66,91	33,09	1137,50	562,50
1290	36,53	63,47	471,25	818,75	1710	67,47	32,53	1153,75	556,25
1300	37,50	62,50	487,50	812,50	1720	68,02	31,98	1170,00	550,00
1310	38,45	61,55	503,75	806,25	1730	68,57	31,43	1186,25	543,75
1320	39,39	60,61	520,00	800,00	1740	69,11	30,89	1202,50	537,50
1330	40,32	59,68	536,25	793,75	1750	69,64	30,36	1218,75	531,25
1340	41,23	58,77	552,50	787,50	1760	70,17	29,83	1235,00	525,00
1350	42,13	57,87	568,75	781,25	1770	70,69	29,31	1251,25	518,75
1360	43,01	56,99	585,00	775,00	1780	71,21	28,79	1267,50	512,50
1370	43,89	56,11	601,25	768,75	1790	71,72	28,28	1283,75	506,25
1380	44,75	55,25	617,50	762,50	1800	72,22	27,78	1300,00	500,00
1390	45,59	54,41	633,75	756,25	1810	72,72	27,28	1316,25	493,75
1400	46,43	53,57	650,00	750,00	1820	73,21	26,79	1332,50	487,50
1410	47,25	52,75	666,25	743,75	1830	73,70	26,30	1348,75	481,25
1420	48,06	51,94	682,50	737,50	1840	74,18	25,82	1365,00	475,00

TABELA 2 Tabela de equivalência de abertura de malha.

Malha da Peneira (ASTM ; ABNT)	Abertura em Micrômetro (μm)	Abertura em Milímetro (mm)	Abertura em Polegadas (")
3,5	5660	5,660	0,2228
4	4760	4,760	0,1874
5	4000	4,000	0,1575
6	3360	3,360	0,1323
7	2830	2,830	0,1114
8	2380	2,380	0,0937
10	2000	2,000	0,0787
12	1680	1,680	0,0661
14	1410	1,410	0,0555
16	1190	1,190	0,0469
18	1000	1,000	0,0394
20	841	0,841	0,0331
25	707	0,707	0,0278
30	595	0,595	0,0234
35	500	0,500	0,0197
40	420	0,420	0,0165
45	354	0,354	0,0139
50	297	0,297	0,0117
60	250	0,250	0,0098
70	210	0,210	0,0083
80	177	0,177	0,0070
100	149	0,149	0,0059
120	125	0,125	0,0049
140	105	0,105	0,0041
170	88	0,088	0,0035
200	74	0,074	0,0029
230	63	0,063	0,0025
270	53	0,053	0,0021
325	44	0,044	0,0017
400	37	0,037	0,0015
450	32	0,032	0,0013
500	25	0,025	0,0010

Fianças, Grês e Porcelanas:
Matérias-Primas, Moagem, Conformação, Secagem, Queima, Esmaltação,
Decoração, Defeitos e Propriedades Gerais.

<https://doi.org/10.29327/564493>